

Präparative und spektrometrische Untersuchungen an Methylmercurio-onium-Komplexen

von
Walter Beitelschmidt
aus
Preßburg

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548824_0064

Präparative und spektrometrische Untersuchungen an Methylmercurio-onium-Komplexen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Walter Beitelschmidt
aus
Preßburg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. D. Breiting
2. Berichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann
3. Berichterstatter: Professor Dr. H. Schmidbaur

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Priv.-Doz. Dr. D. B r e i t i n g e r am Institut für Anorganische Chemie I (Vorstand: Prof. Dr. K. B r o d e r s e n) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Juni 1969 bis Dezember 1971 durchgeführt.

Den Herren Doz. Dr. K. G e i b e l , Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, und Dr. D. S c h e u t z o w , Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. E. L i n d n e r , Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, danke ich für die Möglichkeit, am DFG-Ramangerät arbeiten zu können. Herrn Dr. C.C. B r o w n , Mathematisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, bin ich für Ratschläge bei den statistischen Berechnungen dankbar.

Schließlich danke ich Herrn Prof. Dr. H. S c h u m a n n , Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, für die Möglichkeit zur Aufnahme einiger Raman-Spektren.

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung	7
I. Einleitung	12
1. Metallo-Komplexe	12
1.1. Definition und Charakterisierung	12
1.2. Bedingungen für die Bildung von Metallo-Komplexen	13
1.3. Eignung von Quecksilber als Metallo-Ligand - Stereochemie	14
1.4. Stabilitätsbetrachtungen an Methylmercurio-onium-Komplexen	16
2. Überblick über die wichtigsten koordinationspolymeren Mercurio-ammonium-Komplexe	18
3. Problemstellung	20
3.1. Allgemeine Zielsetzung	20
3.2. Überblick über bekannte Organomercurio-ammonium-Salze	21
3.3. Spezielle Problemstellung dieser Arbeit	22
II. Ergebnisse	24
1. Darstellung von Methylmercurio-ammonium-Komplexen	24
1.1. Darstellung der Methylquecksilberverbindungen H_3CHgX ($X = ClO_4, NO_3, BF_4$)	25
1.2. Synthese von Monomethylmercurio-N-methylammonium-Salzen	26

1.3. Synthese von Monomethylmercurio-ammonium-Salzen	26
1.4. Darstellung höhermercurierter Komplexe	26
1.4.1. Umsetzungen mit Natriumisopropoxid	26
1.4.2. Umsetzungen mit Methylquecksilber-t-butoxid	29
1.5. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse	30
2. Chemisches Verhalten	32
3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	36
3.1. Schwingungsspektren der Anionen	36
3.2. Schwingungsspektren der Komplexkationen	
$[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ (I)-(IV)	37
3.2.1. Monomethylmercurio-ammonium-Salze $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ (X = NO_3 (Ia), BF_4 (Ib), ClO_4 (Ic))	37
3.2.2. Bismethylmercurio-ammonium-Salze $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ (X = BF_4 (IIa), ClO_4 (IIb))	45
3.2.3. Trismethylmercurio-ammonium-Chlorat(VII) (III)	51
3.2.4. Tetrakismethylmercurio-ammonium-Salze $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ (X = PF_6 (IVa), ClO_4 (IVb))	54
3.2.5. Vergleichende Betrachtung der Schwingungsspektren von $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$	63
3.2.5.1. Wasserstoffbrücken	63
3.2.5.2. Schwingungsfrequenzen der H_3CHg - und Hg-N -Gruppe	64
3.2.5.3. $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$	67
3.3. Schwingungsspektren der Komplexkationen $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]^+$ (m = 1-3), (V), (VIII), (X)	68

3.4. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen an Methylmercurio-chalkonium-Komplexen und Bis- methylquecksilberchalkogeniden	80
4. ^1H -kernresonanzspektrometrische Untersuchungen	86
4.1. Diskussion der Protonresonanzspektren	87
4.2. Deutung der Meßergebnisse	95
4.3. Analyse der ^1H -Spektren von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$, $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ und $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	97
III. Experimenteller Teil	109
1. Analysenverfahren	109
2. Meßverfahren	110
3. Ausgangsstoffe	112
4. Darstellung der Methylmercurio-ammonium-Salze $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$	118
4.1. $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$)	118
4.2. $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$)	119
4.3. $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$)	121
4.4. $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$)	123
5. Darstellung der Monomethylmercurio-N-methylammonium- Salze $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ ($m = 1-3$)	124
5.1. $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]\text{BF}_4$	124
5.2. $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$	125
5.3. $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]\text{PF}_6$	125

5.4. $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$	125
6. Darstellung der Trismethylmercurio-chalkonium- Salze und Bismethylquecksilberchalkogenide	126
6.1. $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$	126
6.2. $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]\text{NO}_3$	126
6.3. $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$	127
6.4. $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$	127
Literaturverzeichnis	128

Zusammenfassung

Als Beitrag zu systematischen Untersuchungen an einkernigen und koordinationspolymeren Metallo-Komplexen mit Quecksilber als Liganden wurden Methylmercurio-ammonium-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1-4$) und $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ ($m = 1-3$) ($\text{X} = \text{Oxo-}$ bzw. Fluoroanionen wie ClO_4 , NO_3 , BF_4 , PF_6) synthetisiert und spektrometrisch untersucht. Monomethylmercurio-ammonium-Salze $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ und Monomethylmercurio-N-methylammonium-Salze $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ wurden überwiegend durch Umsetzung der entsprechenden Methylquecksilberverbindungen H_3CHgX mit Ammoniak bzw. Amin dargestellt.

Die höhermercurierten Vertreter der Serie $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 2, 3, 4$) konnten durch Kondensation niedermmercurierter Spezies mit Natriumisopropoxid bzw. Methylquecksilber-t-butoxid erhalten werden. Mit Natriumisopropoxid ist ein stufenweiser Ersatz von Protonen in der Reihe $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+ \rightarrow [\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+ \rightarrow [\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+ \rightarrow [\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ möglich. Bei Umsetzung mit Methylquecksilber-t-butoxid erfolgt stufenweiser Protonenersatz in der Reihe $\text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+ \rightarrow [\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+ \rightarrow [\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$; die Stufe $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ wird hier übersprungen.

Tetrakismethylmercurio-ammonium-Salze $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ können durch Umsetzung von Ammonium-Salzen beliebigen Protonierungsgrades mit Natriumisopropoxid oder Methylquecksilber-t-butoxid dargestellt werden; als besonders zweckmäßig erwies sich die Umsetzung von Ammonium-Salzen NH_4X ($\text{X} = \text{PF}_6$,

ClO_4) mit Methylquecksilber-t-butoxid. Alle Ammonium-Komplexe werden durch Halogenid unter Bildung stabiler Methylquecksilberhalogenide abgebaut. Die Komplexe der Reihe $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ zeigen teilweise sehr unterschiedliches chemisches Verhalten. Während ihre thermodynamisch-kinetische Stabilität in Lösung von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ über $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ nach $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{X}$ stark abnimmt, stellt $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ (auch in kristallinem Zustand) die stabilste Verbindung dar. Die bei $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ und besonders bei $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{X}$ ausgeprägte Beweglichkeit von Wasserstoffatomen und H_3CHg -Gruppen um das Stickstoffatom führt zur Ausbildung prototroper Gleichgewichte in Lösung.

An den Komplexen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ sowie $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ wurden infrarot- und ramanspektrometrische Studien durchgeführt. Die früher auf der Basis infrarotspektroskopischer Untersuchungen an Chloraten(VII) erfolgte Zuordnung der Schwingungsspektren konnte im wesentlichen bestätigt, teilweise ergänzt und korrigiert werden.

Alle Festkörper-Spektren sind als Folge von Kristallfeldeffekten durch das Auftreten von Bandenaufspaltungen und zusätzlichen, nach den Auswahlregeln eigentlich verbotenen Banden charakterisiert. Die Bandenzuordnung erfolgte auf der Grundlage einer Site-Symmetrie-Betrachtung und stützt sich auf Auswahlregeln, Banden-Intensität und -Kontur sowie Polarisationszustand im Raman-Effekt. Bei allen Ammonium-Komplexen liegen bestimmte Schwingungsfrequenzen der H_3CHg -Gruppen (ν_s , δ_s und ρCH_3 sowie $\nu\text{Hg-C}$) in einem für

sie charakteristischen, relativ engen Frequenzbereich, ein in der Schwingungsspektroskopie der Methylquecksilberverbindungen bekanntes Phänomen. Die Komplexkationen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ zeigen fallende Tendenz ihrer charakteristischen CH_3 -Gruppen-Frequenzen mit steigendem Substitutionsgrad n . Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Kation-Ladung immer stärker auf die wachsende Zahl der Quecksilberatome verteilt wird, wobei gleichzeitig die Positivierung bzw. Elektronegativität von Stickstoff, Quecksilber und Kohlenstoff mit steigendem n abnimmt. Ein Vergleich von gemessenen und (von anderen Autoren unter Verwendung konstanter Werte für Hg-N-Bindungslänge und -Kraftkonstante für alle n) berechneten Hg-N-Valenzfrequenzen zeigt eine mit wachsendem n zunehmende positive Abweichung der berechneten Werte. Diese Tatsache deutet auf eine Schwächung der Hg-N-Bindungen mit steigendem Substitutionsgrad hin.

Analoge Zusammenhänge zwischen Lage charakteristischer H_3CHg -Gruppen-Frequenzen einerseits und Elektronegativität des Zentralatoms andererseits konnten auch bei den Trismethylmercurio-chalkonium-Komplexen $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ und $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]\text{NO}_3$ sowie den Bismethylquecksilberchalkogeniden $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$ und $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ festgestellt werden. Das Schwingungsspektrum von $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ wurde aufgenommen und zugeordnet.

Die Komplexkationen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ ($n = 1-4$), $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$, $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ und $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ sowie Bismethylquecksilbersulfid wurden ^1H -kernresonanzspektrometrisch untersucht. In der Reihe der Kationen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ wird eine syste-

matische Abnahme der Absolutbeträge der Kopplungskonstanten $J(^{199}\text{HgC}^1\text{H})$ mit steigendem Substitutionsgrad n beobachtet ($n = 1$: 216 Hz; $n = 4$: 173 Hz). Diese Tatsache wird so gedeutet, daß Positivierung und Elektronegativität des Ammonium-Stickstoffs und damit der s-Anteil des an der Hg-C- σ -Bindung beteiligten Quecksilber-Hybridorbitals mit zunehmendem n fallen, was gleichbedeutend ist mit der Zunahme der Hg-C-Bindungslänge bzw. Abnahme der -Kraftkonstanten. Eine weitere Folge der mit steigendem n wachsenden Elektronendichte am Quecksilber ist eine verstärkte abstoßende Wechselwirkung zwischen Quecksilberatomen, welche zu einer Verlängerung der Hg-N-Bindung führen muß. Die Ergebnisse schwingungs- und kernresonanzspektrometrischer Untersuchungen führen somit zu den gleichen Schlußfolgerungen.

Die Abnahme der Beträge der Kopplungskonstanten $J(^{199}\text{HgC}^1\text{H})$ in der Reihe der Methylquecksilberchalkogenverbindungen $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (218 Hz), $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (198 Hz), $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$ (158 Hz) und $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ (149 Hz) steht in Einklang mit der qualitativen Abstufung der Elektronegativitäten der Chalkogenatome in dieser Richtung.

Die Plutonium-Komplexe $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$, $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ und $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ liefern komplizierte, durch strukturierte und verbreiterte Haupt- und Satellitensignale charakterisierte Protonresonanzspektren. Zur Interpretation dieser bei Methylquecksilberverbindungen bisher unbekannten Erscheinung wurde die statistische Verteilung der Quecksilbernuklide ^{199}Hg und ^{200}Hg auf das Komplexbildung $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ($\text{M} = \text{N}, \text{P}$)

ermittelt. Danach ist das experimentelle ^1H -Spektrum von $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ das Resultat einer Überlagerung von Spektren fünf verschiedener Spinsysteme mit unterschiedlicher Häufigkeit. Die beobachtete Verbreiterung aller Signale sowie die "Triplet"- bzw. "Quintett"-Strukturen in den Hauptsignalen von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ bzw. $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ sind eine Folge von Wechselwirkungen zwischen $^{199}\text{HgCH}_3$ - und $^{200}\text{HgCH}_3$ -Gruppen über das Zentralatom hinweg. Neben einer ^{199}Hg - ^1H -Nahkopplung mit $|J(^{199}\text{HgC}^1\text{H})| = 173$ bzw. 155 Hz (für $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$) wurde erstmals eine ^{199}Hg - ^1H -Fernkopplung über vier σ -Bindungen mit $|J(^{199}\text{HgMHgC}^1\text{H})| = 3,5$ bzw. $2,3$ Hz beobachtet.

Eine theoretisch mögliche ^{201}Hg - ^1H -Kopplung muß auf Grund einer Intensitätsabschätzung der ^{201}Hg - ^1H -Quartetts ausgeschlossen werden.

I. Einleitung

1. Metallo-Komplexe

1.1. Definition und Charakterisierung (1,2)

Während Acido-Komplexe des Typs $K_m^1 [K_n^2 A_p]$ ($p > n$) durch Baugruppen, bestehend aus kationischem Zentralatom K^2 und anionischen Liganden A charakterisiert sind, fungieren in Metallo-Komplexen vom Typ $[A_p^1 K_m] A_q^2$ ($m > p$) umgekehrt Anionen als Zentralatome, Metallkationen als Liganden. Erhebliche qualitative und quantitative Unterschiede in internen Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und Liganden und externen Wechselwirkungen etwa zwischen K^1 und $[K_n^2 A_p]$ bzw. $[A_p^1 K_m]$ und A^2 rechtfertigen die Formulierung komplexer Gebilde in beiden Komplextypen.

Im Gegensatz zu Acido-Komplexen sind bei Metallo-Komplexen rein binäre, einkernige Komplexeinheiten weder bekannt noch zu erwarten, da die Bindung zwischen Zentralanion und Kation über Hybridorbitale erfolgt, was Koordinationszahlen von mindestens zwei bedingt. Daraus ergeben sich zwei mögliche Konsequenzen:

- a) der Metallo-Ligand knüpft Bindungen zu weiteren gleichartigen Zentralanionen unter Ausbildung koordinationspolymerer Metallo-Komplexe;
- b) der Metallo-Ligand lagert einen vom Zentralanion verschiedenen, anionischen, einzähligen Liganden an, wodurch ein zweischaliger, einkerniger Metallo-Komplex entsteht.

1.2. Bedingungen für die Bildung von Metallo-Komplexen (1)

Die beiden zur Ausbildung einer komplexen Einheit $[A_p^1 K_m]$ geeigneten Partner müssen folgende Voraussetzungen erfüllen:

- a) Als Zentralteilchen können solche Atome fungieren, welche geringe Energiedifferenzen der Elektronenzustände in ihren äußeren Schalen aufweisen. Unter dieser Voraussetzung wird Elektronenanregung und Hybridisierung mehrerer Orbitale und somit Ausbildung hoher Bindungs- oder Koordinationszahlen ermöglicht. Geeignete Zentralatome sind unter den Pnictiden, Chalkogenen und Halogenen zu suchen, welche sich durch hohe Polarisierbarkeiten sowie niedrige Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten auszeichnen, Indizien für nahe benachbarte besetzte und unbesetzte Orbitale;
- b) Als Metallo-Liganden kommen Kationen mit niedrigen charakteristischen Koordinationszahlen in Frage, so daß die Forderung $m > p$ erfüllt wird, denn nur dann kann die komplexe Einheit als Metallo-Komplex formuliert werden. Niedrige charakteristische Koordinationszahlen treten bei niedrig geladenen Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfigurationen $(n-1)d^{10}$ und $(n-1)d^{10} n s^2$ wie Silber(I) und besonders Quecksilber(II) auf, in geringem Maße auch bei Zink(II) und Cadmium(II) sowie bei Thallium(I). Diese Kationen sind durch niedrige Werte der Anregungsenergien für die Übergänge $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9 n s$ oder hohe Werte für $n s \rightarrow n p$ charakterisiert. Schließ-

lich begünstigen die hohen Polarisierbarkeiten dieser Kationen die Ausbildung von Metallo-Komplexen, indem sie die bei höheren Koordinationszahlen am Zentralatom auftretenden positiven Formalladungen abschwächen, besonders dann, wenn die Ladung auf in zweiter Sphäre gebundene Liganden geringer Elektronegativität delokalisiert werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich (im Sinne des HSAB-Konzepts von Pearson (3)) weiche Basen als Zentralatome, weiche Säuren als Liganden in besonderem Maße als Komponenten von Metallo-Komplexen eignen.

1.3. Eignung von Quecksilber als Metallo-Ligand - Stereochemie

Die große Zahl quecksilberhaltiger Metallo-Komplexe (vgl. (2)) läßt darauf schließen, daß sich Quecksilber in ganz besonderem Maße als Metallo-Ligand eignet. In einer Reihe von Arbeiten (1,4,5,6) konnte gezeigt werden, daß Quecksilber in den koordinationspolymeren Metallo-Komplexen die charakteristische Koordinationszahl 2 und die effektive Koordinationszahl 6 bevorzugt.

Verständnis für dieses Koordinationsverhalten von Quecksilber kann auf der Basis einer Kristallfeld-Beschreibung der Bindungsverhältnisse gewonnen werden. Wie schon angedeutet, gehört Hg^{2+} zu jenen Kationen, welche sich durch niedrige Anregungsenergien für den Übergang $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9 n s$ auszeichnen (vgl. (8,9)). Als Folge dieses relativ geringen Energieaufwandes wird eine Hybridisierung von d_z^2 - und s-

Orbitalen unter Bildung zweier Hybridorbitale energetisch möglich (8,9). In Abhängigkeit davon, welcher der beiden Zustände mit zwei Elektronen besetzt wird, kommt es entweder zu relativ starker Koordination von anionischen Partnern in der xy-Ebene und schwacher Anziehung zweier weiterer Partner in (+)z- und (-)z-Richtung (gestrecktes Koordinationspolyeder) oder zu starker Anlagerung zweier Liganden in (+)z- und (-)z-Richtung und lockerer Koordination von bis zu vier anionischen Liganden in der xy-Ebene (gestauchtes Koordinationspolyeder). Aus noch nicht bekannten Gründen wird in allen strukturell gesicherten Komplexen die zweite Möglichkeit verwirklicht, so daß in koordinationspolymeren Mercurio-Komplexen zweifache charakteristische und je nach Ladung und Größe anionischer Partner bis zu sechsfache effektive Koordination vorherrscht.

Bei Ausbildung kovalenter Bindungen wird die positive Aufladung am Quecksilber abgeschwächt (formal als Hg^+ betrachtet), und die Kristallfeld-Beschreibung ist nicht mehr zutreffend. Nach Vorstellungen Nyholms (7) sollte bei den formal einfach positiv geladenen Kationen der IIB-Gruppe nach Übergang $n s \rightarrow n p$ die Ausbildung von sp-Hybridsystemen möglich sein. Während die Anregungsenergien für $n s \rightarrow n p$ bei Zn^+ und Cd^+ so niedrig liegen (9), daß die Bildung von sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitalen energetisch realisiert werden kann, ist wegen höherer Anregungsenergie im Falle von Hg^+ das diagonale sp-Hybridbindungssystem günstiger.

Die Ausbildung der charakteristischen Koordinationszahl 2 läßt sich also bei Quecksilber durch Knüpfung einer kova-

lenten Bindung (unter Abschwächung der positiven Ladung) erzwingen. Aufgrund geringer Elektronegativitätsunterschiede zwischen Quecksilber und Kohlenstoff ist für organische Gruppen geringe Positivierung und damit geringe Neigung zur Anlagerung weiterer Acido-Liganden am Hg-Atom zu erwarten. Somit bieten Organomercurio-Liganden die Möglichkeit, zweischalige, einkernige Organomercurio-onium-Komplexe aufzubauen.

1.4. Stabilitätsbetrachtungen an Methylmercurio-onium-Komplexen

Da diese Komplexe in Lösung gebildet werden, wird für die Bildungstendenz die Bereitschaft zur Knüpfung kovalenter Bindungen zwischen den Komplexkomponenten, d.h. deren Weichheit maßgeblich. Während Pearson (3) H_3CHg^+ und Hg^{2+} allgemein in die Reihe der weichen Säuren einordnet und Schwarzenbach und Schellenberg (10) H_3CHg^+ stark ausgeprägten (B)-Charakter zuschreiben, ist in (1) eine zahlenmäßige Abschätzung der Weichheit von H_3CHg^+ angegeben. Danach ist H_3CHg^+ in der Reihe der weichen Säuren zwischen Tl^{3+} und Au^+ einzuordnen, während Hg^{2+} die weichste Säure dieser Reihe darstellt.

Über die Eignung von Pearson-Basen als Komplexpartner von H_3CHg^+ gibt die Arbeit von Schwarzenbach und Schellenberg (10) Aufschluß. Die wesentlichen Aspekte dieser Untersuchung über Bildungskonstanten von Methylquecksilberverbindungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Verbindungen des Typs $[A(HgCH_3)_m]^{(m-n)+}$ (n = Ladungszahl des Anions) sind umso stabiler, je ausgeprägter der weiche Basencharakter des anionischen Partners ist.
- b) In Lösung stabile Methylmercurio-onium-Komplexe $[A(HgCH_3)_m]^{(m-n)+} X^-$ sind nur dann zu erwarten, wenn sich die Bildungskonstanten der Individuen H_3CHgX und $[A(HgCH_3)_m]^{(m-n)+}$ genügend stark unterscheiden (vgl. auch (11,12,13)).
- c) Die Stabilität von Methylmercurio-onium-Komplexen fällt mit steigender Zahl von Mercurio-Liganden.
- d) Acido-Komplexe des Typs $[H_3CHgA_2]^{(2n-1)-}$ und $[H_3CHgA_3]^{(3n-1)-}$ konnten nicht nachgewiesen werden (vgl. 1.3.). Versuche anderer Autoren (14), Komplexe der Art $[H_3CHg(CN)_m]^{(m-1)-}$ nachzuweisen, waren ebenso erfolglos (vgl. jedoch (15)).

Nach den Ausführungen in b) können Onium-Komplexe nur dann stabil sein, wenn A und X gewisse Bedingungen erfüllen. Untersuchungen des Dissoziationsverhaltens von H_3CHgX ($X = Cl, Br, J$ (16) und $X = ClO_4, NO_3, 1/2 SO_4$ (17,18)) in wäßrigem Medium zeigen, daß Halogenidionen ausgesprochen starke, Oxoanionen dagegen schwache Koordinationstendenz gegenüber H_3CHg^+ zeigen. Stabile Methylmercurio-onium-Halogenide sind daher im allgemeinen nicht zu erwarten. Dagegen sollten Oxo- und Fluoroanionen mit allgemein geringer Koordinationstendenz (wie ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^-) stabile Onium-Komplexe bilden. Diese Schlußfolgerungen werden bestätigt durch die Existenz stabiler Oxonium- und Sulfonium-Komplexe $[O(HgCH_3)_3]X$ und $[S(HgCH_3)_3]X$ (X z.B. ClO_4, NO_3, BF_4, PF_6 ,

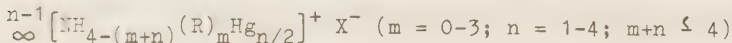
$1/2 \text{Cr}_2\text{O}_7$) und die Tatsache, daß diese durch Halogenid abgebaut werden (19,20,21), schematisch nach



Abschließend sollen die Faktoren einander gegenübergestellt werden, welche die Stabilität von einkernigen Mercurio-onium-Komplexen einerseits und koordinationspolymeren andererseits bedingen. Während die Stabilität der einkernigen Komplexe in Lösung durch die Stärke der kovalenten Bindung bestimmt wird, gewinnen bei den unlöslichen, koordinationspolymeren Verbindungen die Wechselwirkungen zwischen Kovalenzen (in charakteristischer Koordination) und Polarisationsbeziehungen (in effektiver Koordination) an Bedeutung. Daher kommt es zu einer Abschwächung intrakomplexer Kovalenzen bei verstärkter extrakomplexer Koordination. Dies konnte unter anderem an Mercurio-ammonium- und -sulfonium-Komplexen gezeigt werden (1).

2. Überblick über die wichtigsten koordinationspolymeren Mercurio-ammonium-Komplexe

Mercurio-ammonium-Komplexe des allgemeinen Typs



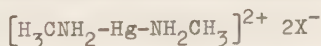
wurden in sehr großer Zahl synthetisiert und teilweise charakterisiert (vgl. 1,4,5,6). Am gründlichsten wurde die Struktur der zweikernigen ($n = 1$) und koordinationspolymeren ($n = 2,3,4$) Mercurio-ammonium-Komplexe

$\infty^{n-1} [\text{NH}_{4-n} \text{Hg}_{n/2}]^+ \text{X}^-$ als Festkörper untersucht, deren Strukturen im wesentlichen geklärt sind.

Alle Substanzen, welche unter den Bezeichnungen "schmelzbare" bzw. "unschmelzbare Präzipitate", "Quecksilberimidobromid" und "Abkömmlinge der Millonschen Base" bekannt geworden sind, enthalten formal einfach positiv geladene, annähernd tetraedrisch koordinierte Stickstoffatome. Die Mercurio-Liganden zeigen charakteristische Koordinationszahl 2 und effektive Koordinationszahl 6, wobei das oktaedrische, gestauchte Koordinationspolyeder teilweise erheblich verzerrt ist. Lediglich im "Quecksilberimidobromid" tritt eine zweite Art von Quecksilberatomen mit charakteristisch-trigonal-planarer und effektiv-trigonal-bipyramidaler Koordination auf.

Kürzlich konnten die beiden, am Stickstoff methylierten, koordinationspolymeren Ammonium-Komplexe $\infty [\text{NCH}_3\text{Hg}_{3/2}]X$ ($X = \text{Br}$) und $\infty [\text{NHCH}_3\text{Hg}_{2/2}]X$ ($X = \text{Br}$) dargestellt werden (1,5,22). Während NHCH_3HgBr der kubischen Modifikation des Quecksilberamidbromids NH_2HgBr isotyp ist, besteht über die Struktur von $[(\text{NCH}_3)_2\text{Hg}_3]\text{Br}_2$ noch Unklarheit.

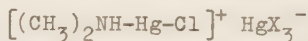
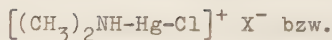
In der Reihe der N-methylierten, zweikernigen Mercurioammonium-Komplexe des allgemeinen Typs $[\text{NH}_{4-(m+n)}(\text{CH}_3)_m\text{Hg}_{n/2}]X$ ($n = 1$; $m = 1, 2, 3$), ("N-methylierte, schmelzbare Präzipitate") sind bisher nur die am Stickstoff einfach methylierten Spezies $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{HgX}_2$ ($X = \text{Cl}$ (23), Br (23,24)) dargestellt worden, welchen man folgende Molekülstruktur zuschreibt (23):



Zweifach methylierte Analoga sind bisher nicht bekannt.

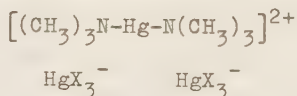
Addukte der Zusammensetzung $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{HgX}_2$ ($X = \text{Cl}$, Br (23)) und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgX}_2)_2$ ($X = \text{Cl}$ (23)) wurden als Chloromercurio-

ammonium-Komplexe



formuliert.

Verbindungen des Typs $(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2\text{HgX}_2$ sind ebenfalls unbekannt. Es wurden Addukte der Art $(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{HgX}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ (23)) beschrieben, von denen man annimmt, daß sie ein den schmelzbaren Präzipitaten analoges N-Hg-N-Gerüst besitzen:



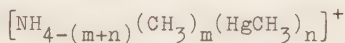
3. Problemstellung

3.1. Allgemeine Zielsetzung

Eine geläufige Komplikation bei der Synthese polymerer Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen ist die Entstehung uneinheitlicher Produkte infolge Inkonstanz der Reaktionsbedingungen (vgl. 1,6,22). Da wegen der polymeren Natur dieser Substanzen keine Möglichkeit zur Reinigung besteht, muß in jedem einzelnen Fall nach Arbeitsbedingungen gesucht werden, die zu einheitlichen Präparaten führen.

Um die Schwierigkeiten in präparativer Hinsicht zu umgehen und darüber hinaus die Möglichkeit zu schaffen, strukturelle Daten röntgenographisch an Einkristallen und schwingungs- bzw. kernresonanzspektroskopisch an Lösungen zu erarbeiten, sollten einkernige, lösliche Methylmercurio-ammonium-Komplexe synthetisiert werden. Dieses Ziel sollte unter

Tabelle 1: Methylmercurio-ammonium-Komplexionen



$\begin{smallmatrix} n \\ m \end{smallmatrix}$	1	2	3	4
0	$[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+$ (I)	$[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$ (II)	$[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (III)	$[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ (IV)
1	$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]^+$ (V)	$[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_2]^+$ (VI)	$[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (VII)	
2	$[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$ (VIII)	$[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$ (IX)		
3	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]^+$ (X)			

Berücksichtigung der in 1.3. und 1.4. angestellten Überlegungen erreicht werden. Im einzelnen war die systematische Synthese von Methylmercurio-ammonium-Salzen

$[\text{NH}_{4-(m+n)}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ als Modellsubstanzen für zweikernige und polymere Verbindungen des Typs

$\overset{n-1}{\infty} [\text{NH}_{4-(m+n)}(\text{R})_m\text{Hg}_{n/2}]\text{X}$ ($m = 0-3$; $n = 1-4$; $m+n \leq 4$) vor-
gesehen. Die möglichen Komplexkationen sind in Tabelle 1
zusammengefaßt.

3.2. Überblick über bekannte Organomercurio-ammonium-Salze

Vertreter dieses Verbindungstyps sind in anderen Zusammenhängen bisher nur vereinzelt beschrieben worden. Bekannte Substanzen sind $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{Cl}$ (11), $[\text{py}(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ sowie $[\text{bipy}(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ (12) und $[\text{NH}_2(\text{HgC}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ (13). Der von Coates und Lauder (12) unternommene Versuch,

$[N(CH_3)_3(HgCH_3)]ClO_4$ darzustellen, mißlang. Diese Substanz wurde mittlerweile dargestellt und charakterisiert (25).

Teile des in 3.1. skizzierten Programms konnten bereits realisiert werden. So gelang Breitinger und Dao (26) die Synthese der Methylmercurio-ammonium-Chlorate(VII)

$[NH_{4-n}(HgCH_3)_n]ClO_4$ ($n = 1-4$). Eine vorläufige Normalkoordinatenanalyse ermöglichte die Zuordnung der Infrarotspektren (27). PMR-Spektren wurden zur weiteren Charakterisierung herangezogen (25). An $[N(HgCH_3)_4]ClO_4$ wird gegenwärtig eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt (28). In der Reihe der am Stickstoff methylierten Komplexe

$[NH_{4-(m+n)}(CH_3)_m(HgCH_3)_n]X$ sind seit kurzem die Monomethylmercurio-N-methylammonium-Chlorate(VII) (mit $n = 1$ und $m = 1,2,3$) bekannt. Ihre Existenz wurde durch Infrarot- und Protonresonanzspektren gesichert (25).

3.3. Spezielle Problemstellung dieser Arbeit

Die nach den angegebenen Verfahren (26) dargestellten Methylmercurio-ammonium-Chlorate(VII) waren nach Aussage der Infrarotspektren und Elementaranalysen einheitlich, erwiesen sich jedoch bei Aufnahme von Protonresonanzspektren teilweise als Substanzgemische (25). Versuche, die Präparate durch Umkristallisieren zu reinigen oder chromatographisch zu trennen (29) blieben erfolglos.

Es erschien daher wünschenswert, die angegebenen Präparationsverfahren zu verbessern bzw. neue Synthesemethoden auszuarbeiten.

Im Zuge dieser präparativen Arbeiten sollte die Darstellung und Charakterisierung der in Tabelle 1 noch ausstehenden Individuen mit $m = 1$ und $n = 2, 3$ bzw. $m = n = 2$ in Angriff genommen werden.

In den Infrarotspektren von Methylmercurio-ammonium-Chloraten(VII) kommt es häufig zu Überlagerungen von Kation- und Anion-Teilspektren, wodurch einzelne Banden von Komplexkationen der Beobachtung entzogen werden. Zur Eliminierung dieser Schwierigkeit sollten einzelne Vertreter der Serien

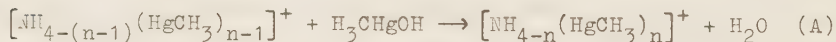
$[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1-4$) und $[\text{NH}_{4-(m+n)}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1$; $m = 1-3$) mit geeigneten Anionen wie NO_3^- , BF_4^- und PF_6^- dargestellt werden. Diese Komplexe sollten zur Ergänzung der in (27) und (25) durchgeführten infrarotspektroskopischen Studien einer kombinierten infrarot- und raman-spektrometrischen Untersuchung unterzogen werden.

Schließlich erschien es erfolgversprechend, die in (25) eingeleiteten ^1H -resonanzspektroskopischen Studien an Methylmercurio-ammonium-Komplexen weiterzuführen und auf Methylmercurio-chalkonium-Komplexe auszudehnen.

II. Ergebnisse

1. Darstellung von Methylmercurio-ammonium-Komplexen

Nach Breitinger und Dao (26) entsteht $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ durch Reaktion von Methylquecksilberhydroxid (19) mit Chlor(VII)-säure im Formelverhältnis 1:1 und überschüssigem Ammoniak in wäßrigem Medium. Analog bildet sich $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$, jedoch mit Formelverhältnis $\text{H}_3\text{CHgOH}:\text{HClO}_4 = 2:1$. Weiter-substitution von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ mit H_3CHgOH führt zu $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ bzw. $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$, schematisch nach:



Wie in I.3.3. erwähnt, wurden nach diesen Verfahren nur Substanzgemische erhalten. Weitere Versuche (vgl. (25)) führten zu folgenden Ergebnissen:

- a) Wegen ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse und/oder prototroper Gleichgewichte in Lösung hat auch mehrfaches Umkristallisieren der anfallenden Substanzgemische nicht den gewünschten Reinigungseffekt. Lediglich $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ kann nach den angegebenen Verfahren in reiner Form erhalten werden.
- b) Trotz der Möglichkeit, Gehaltsbestimmungen an Lösungen von H_3CHgOH durchzuführen (30), können exakt stöchiometrische Mengen nicht eingesetzt werden, da die in alkalischer Lösung sich einstellenden Gleichgewichte Anlaß zu Nebenreaktionen geben (vgl. (31)). Ansätze, welche außer NH_3 auch Alkalilauge enthielten, lieferten beträchtliche Mengen an $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$.

c) An dem bei Kondensationsreaktionen (Schema (A)) eingesetzten Molekularsieb (künstlicher Zeolith) tritt Austausch von Kationen (vermutlich Alkaliionen) gegen H_3CHg^+ ein^{*)}.

Über modifizierte Darstellungsverfahren wird im folgenden berichtet.

1.1. Darstellung der Methylquecksilberverbindungen



Methylquecksilberchlorat(VII), -nitrat und -tetrafluoroborat können dargestellt werden durch doppelte Umsetzung von Methylquecksilberbromid mit dem entsprechenden Silber-salz in alkoholischem Medium. Die Substanzen wurden in Lösung weiterverarbeitet.

$\text{H}_3\text{CHgClO}_4$ und H_3CHgNO_3 werden in der Literatur mehrfach erwähnt (17,31-33), sind jedoch nur wenig charakterisiert.

H_3CHgBF_4 wurde erst kürzlich für präparative Zwecke eingesetzt (34). Versuche, $\text{H}_3\text{CHgClO}_4$ durch Eindampfen wäßrig-alkoholischer Lösungen in Substanz zu isolieren (vgl. (17,31)), lieferten stets braune Rückstände. Gefriertrocknung alkoholischer Lösungen führte zu farblosen Kristallen, welche nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur und Tageslicht unter Braunfärbung zerfielen. Nach Bekanntwerden der Explosivität dieser Substanz (35,36) wurden die Versuche eingestellt.

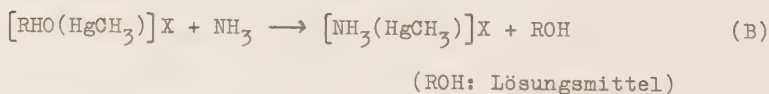
^{*)} Ein reversibler Austausch von Alkaliionen gegen Ag^+ konnte mittels potentiometrischer Ag-Bestimmung zeitlich verfolgt werden.

1.2. Synthese von Monomethylmercurio-N-methylammonium-Salzen

$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]\text{BF}_4$ (Va) und $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ (VIIIa) entstehen (nach (25)) bei Einwirken des entsprechenden Amins auf H_3CHgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{NO}_3$) in alkoholischem Medium (vgl. Schema (B)).

1.3. Synthese von Monomethylmercurio-ammonium-Salzen

In Analogie zur Darstellung der N-methylierten Komplexe (vgl. II.1.2.) gelingt die Präparation von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3$ (Ia), BF_4 (Ib), ClO_4 (Ic)) durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak im Überschuß in alkoholische Lösungen von H_3CHgX oder umgekehrt durch Eintropfen alkoholischer Lösungen von H_3CHgX in mit NH_3 -Gas gesättigte Lösungsmittel wie Äther oder Benzol. Bei letzterem Verfahren fällt das Reaktionsprodukt augenblicklich als weißer, voluminöser Niederschlag aus. Der Reaktionsablauf läßt sich schematisch so darstellen:

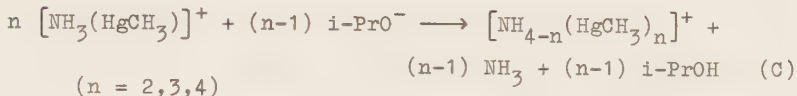


1.4. Darstellung höhermercurierter Komplexe

1.4.1. Umsetzungen mit Natriumisopropoxid

In Anlehnung an das Reaktionsprinzip zur Gewinnung dreifach und vierfach mercurierter Ammonium-Salze (vgl. Schema (A)) wurde versucht, Bis-, Tris- und Tetrakismethylmercurio-

ammonium-Salze durch Kondensation von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ (I) mit Natriumisopropoxid i-PrONa zu erhalten, schematisch nach



Im einzelnen wurde dabei so verfahren, daß (I) als Lösung in Isopropanol vorgelegt und i-PrONa in Form einer isopropanolischen Lösung zugetropft wurde ("normale Arbeitsweise"). Die Reaktionsprodukte konnten durch fraktionierte Kristallisation in mehreren Fraktionen isoliert und infrarotspektroskopisch identifiziert werden. Die unter Variation der Reaktionsparameter durchgeführten Serienversuche führten zu folgenden Ergebnissen:

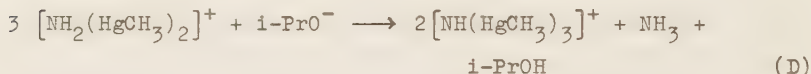
a) Die Bildung von Bis- und Tetrakismethylmercurio-ammonium-Salzen, $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ (II) und $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ (IV) verläuft selektiv;

b) Versuche, Trimethylmercurio-ammonium-Salze

$[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{X}$ (III) nach Schema (C) zu gewinnen, waren erfolglos. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen entweder (II) oder (IV) als Hauptprodukte. Wird die Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle (Reaktionsdauer bis zu 10 Stunden, Temperatur 50-90°C) durchgeführt, so entstehen die thermodynamisch stabilsten Produkte (elementares Quecksilber, (IV) und NaX). Unter kinetischer Kontrolle (Reaktionsdauer 2 Stunden, Raumtemperatur) entsteht (II) als Hauptprodukt. Liegen Reaktionsdauer und

-temperatur zwischen diesen Extremwerten, so kann in einzelnen Fraktionen auch (III) nachgewiesen werden.

Da die Bildung von (III) durch gezielte, zweistufige Kondensation offensichtlich nicht möglich ist, wurde versucht, (III) ausgehend von (II) durch Substitution nur eines Protons, schematisch nach

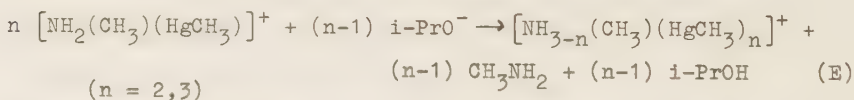


darzustellen.

Diese Versuche ("normale Arbeitsweise", kinetische Kontrolle) waren erfolgreich und lieferten (III) als Hauptprodukt.

Versuche, höher mercurierte, N-methylierte Ammonium-Komplexe durch Kondensation mit Natriumisopropoxid herzustellen, führten nur in einem Fall zum Ziel (29). Ausgehend von

$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ (V) sollten nach Schema (E) die Bis- und Trismethylmercurio-N-methylammonium-Salze $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ (VI) und $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (VII) entstehen.



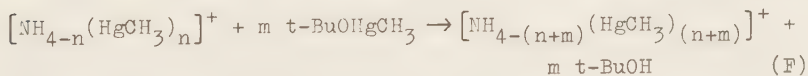
Bei allen Ansätzen mit Formelverhältnis (V):i-PrONa = 3:2 entstand lediglich (VI). Auch bei "inverser Arbeitsweise" (Vorlegen von i-PrONa und Zutropfen einer Lösung von (V) in Isopropanol) und verschärften Reaktionsbedingungen konnte die Totalsubstitution der Stickstoff-Protonen nicht erreicht werden.

Versuche, $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ (IX) durch Weitersubstitution

von $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ (VIII) darzustellen, waren ebenfalls erfolglos.

1.4.2. Umsetzungen mit Methylquecksilber-t-butoxid

Um präparative Nachteile bei Kondensationsreaktionen mit Natriumisopropoxid (z.B. große Affinität von i-PrONa zu H_2O , CO_2 und O_2 , Verunreinigung der Reaktionsprodukte durch NaX) zu umgehen, und um die Möglichkeit zu prüfen, ausgehend von einfachen Ammonium-Salzen NH_4X Methylmercurio-ammonium-Komplexe aufzubauen, wurden Kondensationsversuche mit Methylquecksilber-t-butoxid t-BuOHgCH_3 durchgeführt. Neben Ammonium-Salzen ($\text{X} = \text{ClO}_4$, PF_6) wurden auch Methylmercurio-ammonium-Komplexe in die Versuche miteinbezogen (vgl. Schema (F)).



$$(n = 0-3; m = 1-4; m+n \leq 4)$$

Dieses in der Organoquecksilberchemie nicht unbekannte Reaktionsprinzip (37-39) wurde damit erstmals auf NH-acide Ammoniumverbindungen übertragen.

Die unter Anwendung der in II.1.4.1. angegebenen Arbeitstechnik durchgeführten Experimente lieferten folgende Resultate:

Ausgehend von NH_4^+ kann $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+$ erhalten werden, welches sich mit weiterem t-BuOHgCH_3 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zu $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$ umsetzen läßt. Versuche, NH_4^+ zu $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ umzusetzen, führten zu einem Gemisch von

Substanzen verschiedenen Substitutionsgrades. Selbst die schonende Substitution von (II) mit t-BuOHgCH₃ (bei 0° und normaler Arbeitsweise) führte zu Gemischen von (II) und (IV).

Durch Umsetzung von NH₄⁺ mit t-BuOHgCH₃ im Formelverhältnis 1:4 entsteht in glatter Reaktion [N(HgCH₃)₄]⁺.

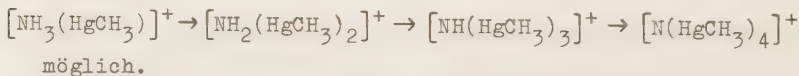
Versuche, [N(CH₃)₃(HgCH₃)]PF₆ (Xc) ausgehend von HN(CH₃)₃PF₆ darzustellen, verliefen bisher erfolglos.

1.5. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse

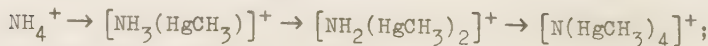
Die Synthese der Monomethylmercurio-ammonium- bzw. -N-methylammonium-Salze (Ia,b,c), (Va) und (VIIIa) aus H₃CHgX und Ammoniak bzw. Amin ist unproblematisch und liefert gute Ausbeuten.

Obwohl nicht alle der in den Reaktionsschemata (C), (D), (E) und (F) formulierten möglichen Kondensationsreaktionen experimentell verifiziert wurden, lassen die durchgeführten Versuche folgende Aussagen zu:

a) Mit i-PrONa ist ein stufenweiser Ersatz von Protonen in der Reihe



b) Bei Umsetzung mit t-BuOHgCH₃ erfolgt stufenweiser Protonenersatz in der Reihe



die Stufe [NH(HgCH₃)₃]⁺ wird übersprungen.

[N(HgCH₃)₄]⁺ kann ausgehend von Ammonium-Ionen beliebi-

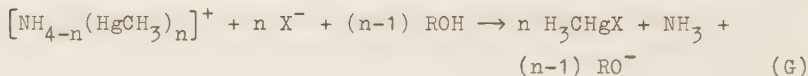
gen Protonierungsgrades mit $i\text{-PrONa}$ bzw. $t\text{-BuOHgCH}_3$ als Base dargestellt werden.

- c) Bei N-methylierten Ammonium-Salzen scheint die Substitution von Wasserstoffatomen mit steigender Zahl an CH_3 -Gruppen bzw. abnehmender Zahl an H-Atomen zunehmend schwieriger zu werden.

Die Tatsache, daß die Kondensation von (II) auf der Stufe von (III) unterbrochen werden kann, wenn mit $i\text{-PrONa}$ gearbeitet wird, während sie mit $t\text{-BuOHgCH}_3$ unter sonst gleichen Bedingungen vollständig abläuft, verleitet zu Spekulationen über mögliche Reaktionsabläufe. Es muß angenommen werden, daß die Reaktion mit $i\text{-PrONa}$ über mehrere Teilschritte und Spaltung von N-H- und N-Hg-Bindungen erfolgt. Mit der Verwendung von $t\text{-BuOHgCH}_3$ dürfte dagegen ein einfacherer (möglicherweise bimolekularer) Reaktionsablauf mit Spaltung von N-H- und (sicher lockeren) Hg-O-Bindungen verbunden sein. Eventuell ist die Spaltung der N-Hg-Bindung bei Kondensation mit $i\text{-PrONa}$ der für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit verantwortliche Teilschritt.

2. Chemisches Verhalten

Die in Wasser oder polaren organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Methylmercurio-ammonium-Komplexe können aus Isopropanol oder Alkohol-Äther-Gemischen umkristallisiert werden. Bei Zusatz von Halogeniden zu den Lösungen erfolgt Abbau zu Methylquecksilberhalogeniden. Für die Komplexe (I) bis (IV) gilt:



Analog reagieren N-methylierte Spezies.

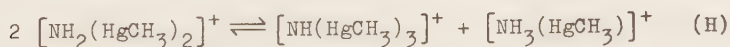
Diese Abbaureaktion bietet die Möglichkeit, durch alkalimetrische Titration der freigesetzten Basenäquivalente sowohl Stickstoff- als auch Quecksilber-Gehalte ohne Aufschluß der Substanzen zu bestimmen.

Ferner sollte es nach Schema (G) theoretisch möglich sein, höhermercurierte Spezies selektiv abzubauen. Praktische Versuche, $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ mit stöchiometrischen Mengen HJ darzustellen, waren jedoch erfolglos.

Schließlich bewirken auch Protonen einen Abbau höhermercurierter Komplexe. Im PMR-Spektrum von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ können nach Säurezusatz alle Kationen der Serie $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ beobachtet werden.

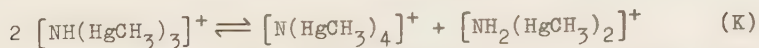
Die nach den angegebenen Verfahren synthetisierten Monomethylmercurio-ammonium-Salze (Ia,b,c) liegen nach Aussage von Schwingungs- und Protonresonanzspektren (vgl. Abb. 1,2 und 19) als einheitliche Präparate vor.

Bismethylmercurio-ammonium-Salze (IIa,b) enthalten laut PMR-Spektren (Abb. 23) unabhängig von Lösungsmittel und Darstellungsmethode stets geringe, infrarotspektroskopisch nicht nachweisbare Mengen (III), gelegentlich auch (I). Selbst mehrfaches Umkristallisieren aus verschiedenen Solventien führt nicht zu einheitlichen Präparaten. Proben, welche aus alkoholischen Lösungen mittels Äther ausgefällt werden, enthalten IR-spektroskopisch nachweisbare Mengen (III). Lösungen von (II) (in Acetonitril, Deuteroaceton) zeigen auch nach mehrtägigem Stehen keine NMR-spektroskopisch nachweisbaren Veränderungen; das Verhältnis der Signalintensitäten von (II) und (III) bleibt konstant. Eine wahrscheinliche Erklärung dieser Beobachtungen liegt in der Annahme eines in Lösung sich einstellenden prototropen Gleichgewichts (H),



wobei wegen ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse (II) stets mit geringen Mengen (III) auskristallisiert. Bei Wiederauflösen solcher Präparate liegt das Gleichgewicht naturgemäß links, so daß (I) nicht nachweisbar ist.

Trimethylmercurio-ammonium-Chlorat(VII) (III) ist die thermodynamisch und/oder kinetisch labilste von allen untersuchten Substanzen und durch das in Lösungen sich einstellende prototrope Gleichgewicht (K) charakterisiert:



Diese Dismutation tritt in protischen wie aprotischen, absoluten Lösungsmitteln ein, relativ langsam bei Raumtempera-

tur, sehr schnell in der Siedehitze. Umkristallisieren ist daher nicht möglich, rasches Umfällen wenig sinnvoll. Tritt Kristallisation eines oder beider Dismutationsprodukte ein, so verschiebt sich (K) praktisch völlig nach rechts. Sorgt man dafür, daß die Dismutationsprodukte in Lösung bleiben, oder liegt eines der beiden in großem Überschuß vor, so stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein.

Wie ^1H -resonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen (vgl. Abb. 22) liegen kurze Zeit nach Auflösen von (III) ("rein" nach IR-Spektrum, vgl. Abb. 7) in CD_3CN beträchtliche Mengen an (II) und (IV) vor. In Lösungen, welche neben viel (IV) nur wenig (III) enthalten, kann (II) nicht nachgewiesen werden. Gemische, bestehend aus wenig (III) neben überwiegend (II) zeigen in Lösung kein (IV) und nur gelegentlich (I). Wie diese Beobachtungen zeigen, ist es möglich, $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ trotz seiner Dismutationstendenz in Lösungen geeigneter Zusammensetzung unverändert zu erhalten.

Die Schwierigkeiten bei der Präparation von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ sind eine Folge der ausgeprägten Beweglichkeit von Protonen und wahrscheinlich auch H_3CHg -Gruppen um den Ammonium-Stickstoff. Gleichzeitig mit der Bildung von (III) aus NH_4^+ bzw. (I) oder (II) erfolgen Dismutation und rasche Weiter-substitution zu (IV).

Tetrakis-methylmercurio-ammonium-Komplexe $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ (IV) sind die stabilsten aller untersuchten Substanzen und zugleich die am schwersten löslichen.

Auf Grund ihres allgemeinen chemischen Verhaltens und nach

Aufklärung der Dismutationserscheinungen bei (II) und (III) lassen sich Methylmercurio-ammonium-Komplexe der Serie

$[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ qualitativ in eine Reihe thermodynamisch-kinetischer Stabilität einordnen:



Die von (III) nach (IV) sprunghaft zunehmende Stabilität steht in Widerspruch zum theoretisch erwarteten Stabilitätsabfall mit steigendem Substitutionsgrad (vgl. I.1.4.).

Die besondere Stabilität von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ in Lösung wird verständlich, wenn man sterische und elektronische Effekte berücksichtigt. Einerseits sind sowohl die Quecksilberatome als auch der zentrale Stickstoff nach außen hin abgeschirmt (vgl. (40)), andererseits existieren wegen weitgehender Verteilung der Kation-Ladung (vgl. II.3.2.5.2.) keine ausgeprägten Zentren für nukleophile Angriffe.

Für die hohe Gitterenergie im Festkörper (langsame Zersetzung oberhalb 250° ohne Schmelzen) dürfte das günstige Radienverhältnis der annähernd kugelförmigen Ionen verantwortlich sein.

3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

Alle untersuchten Festkörper-Spektren sind als Folge von Kristallfeld-Effekten durch das Auftreten von Bandenaufspaltungen und zusätzlichen, nach den Auswahlregeln eigentlich verbotenen Banden charakterisiert. Das vorliegende Spektrenmaterial ermöglicht die Zuordnung molekülinterner Schwingungen von Methylmercurio-ammonium-Komplexen auf der Grundlage einer Site-Symmetrie-Betrachtung (41,42). Eine Interpretation unter Einbeziehung von Gitterschwingungen und Schwingungskopplungen auf der Basis einer Faktorgruppenanalyse (42,43) ist wegen fehlender FIR- und Röntgenstrukturdaten derzeit nicht möglich.

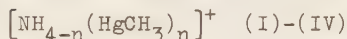
3.1. Schwingungsspektren der Anionen

In Anlehnung an Literaturdaten können die Teilspektren der in den Methylmercurio-ammonium-Komplexen auftretenden Anionen ClO_4^- (17,44,45), BF_4^- (46-49), NO_3^- (50-54) und PF_6^- (55-58) ohne Schwierigkeiten zugeordnet werden (vgl. Tab. 2-9 und 15-17). Die infrarotaktiven Schwingungen sind sämtlich in Form intensiver Banden beobachtbar. Daneben erscheinen in allen IR-Spektren die den totalsymmetrischen (eigentlich nur ramanaktiven) Schwingungen entsprechenden Absorptionen, was auf lokale Symmetrie-Erniedrigung schließen läßt. Als Folge der Änderung von Auswahlregeln sind häufig Bandenaufspaltungen zu beobachten.

Wegen des geringen Streuvermögens der Fluoro-Anionen PF_6^- und BF_4^- im Verhältnis zu den entsprechenden Komplexkat-

ionen, eignen sich diese Anionen in besonderem Maße für ramanspektrometrische Untersuchungen an Methylmercurio-ammonium-Kationen.

3.2. Schwingungsspektren der Komplexkationen



Allen Verbindungen gemeinsame, in Frequenzlage und Kontur praktisch konstante Absorptionen können ohne Schwierigkeiten Schwingungen der CH_3 -Gruppe zugeordnet werden. Ähnlich unproblematisch gestaltet sich die Zuordnung der Schwingungen der NH_3 - und NH_2 -Gruppen in (I) und (II), da beobachtete und berechnete Frequenzen (vgl. (27)) gute Übereinstimmung zeigen. Die Tatsache, daß Hg-C-Valenzfrequenzen in einfachen Methylquecksilberverbindungen wie auch Methylmercurio-onium-Komplexen generell in einem relativ engen Frequenzbereich von $540\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ auftreten (vgl. z.B. (14,17,59-64)) kann als Zuordnungshilfe dienen.

3.2.1. Monomethylmercurio-ammonium-Salze, $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+\text{X}$ (X = NO_3 (Ia), BF_4 (Ib), ClO_4 (Ic))

Die Normalschwingungen von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+$, Punktgruppe C_{3v} , klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen (65):

$$\Gamma = 6a_1 + a_2 + 7e$$

Auswahlregeln (66): a_1 , e infrarot- und ramanaktiv;

a_2 verboten;

Für das C-Hg-N-Gerüst sind zwei Valenzschwingungen (Rasse a_1)

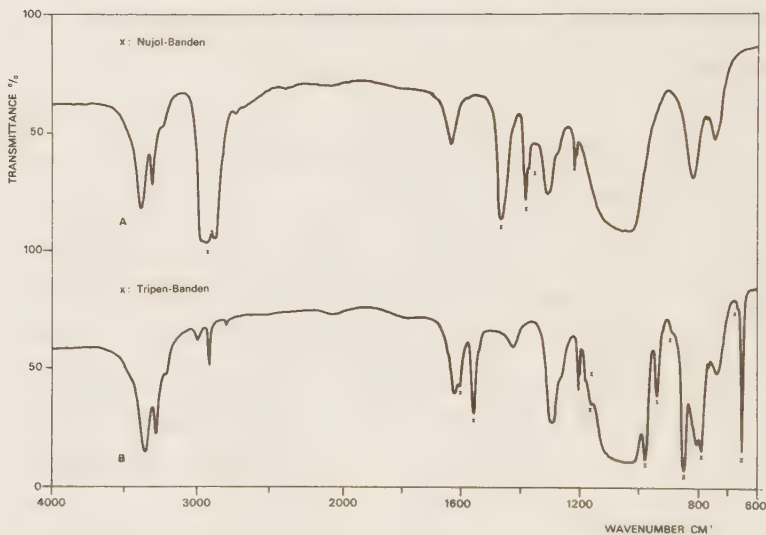


Abb. 1: Infrarot-Spektrum von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{BF}_4$ (Ib) in Nujol-Dispersion (A), bzw. Triphen-Dispersion (B).

und eine Deformationsschwingung (Rasse e) zu erwarten. Nach dem unter II.3.2. Gesagten müssen die in (Ia) und (Ib) im Bereich von $560\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden (vgl. Abb. 2 und 3) der Hg-C-Valenzschwingung zugeordnet werden. Somit kann es sich bei der in der Gegend von $460\text{--}475\text{ cm}^{-1}$ erscheinenden Bande (im Raman-Effekt polarisiert) nur um die Hg-N-Valenzschwingung handeln. Mit den an (Ia) und (Ib) gewonnenen Erkenntnissen (vgl. Tabellen 2 und 3) kann nun auch das Spektrum von (Ic), in dessen langwelligem Bereich eine Über-

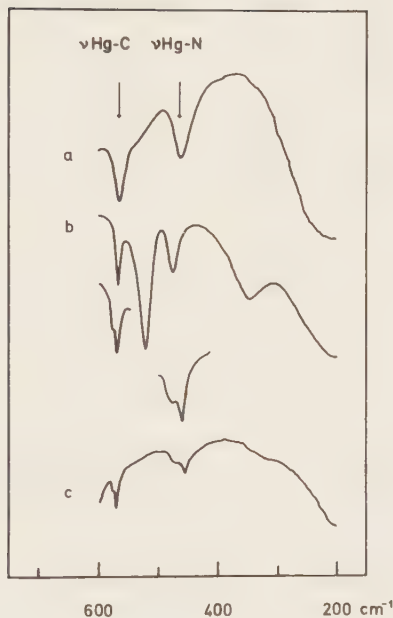


Abb. 2: Infrarot-Spektren von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ im Spektralbereich $600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$; a: $\text{X} = \text{NO}_3$, b: $\text{X} = \text{BF}_4$, c: $\text{X} = \text{ClO}_4$.

schneidung von Kation- und Anion-Teilspektren eintritt, interpretiert werden (vgl. Tab. 4). Die im Festkörper- bzw. Lösungs-Raman-Spektrum bei 468 bzw. 467 cm^{-1} beobachtete Bande ist das Resultat einer Überlagerung von $\nu\text{Hg-N}$ (a_1) und $\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$. Intensität und Depolarisationsgrad der Bande bei 467 cm^{-1} deuten jedoch darauf hin, daß diese im wesentlichen von einer Schwingung der Rasse a_1 herrührt. Die

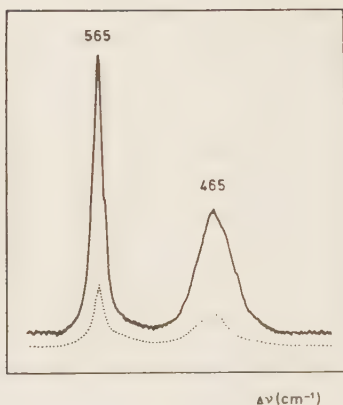


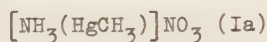
Abb. 3: Raman-Spektrum von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$, aufgenommen an einer Lösung in Methanol.

Deformationsschwingung $\nu_2(e)$ des ClO_4^- -Ions tritt im Raman-Effekt erfahrungsgemäß mit schwacher Intensität und hohem Depolarisationsgrad auf. Im IR-Spektrum gibt sich $\nu_{\text{Hg-N}}$ als schwache Schulter von $\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$ zu erkennen (vgl. Abb. 2,c). In Raman-Spektren kristalliner Proben von (Ia) und (Ib) treten Banden mittlerer bis schwacher Intensität bei 157 bzw. 126 cm^{-1} auf. Diese Frequenzen liegen in dem für C-Hg-N-Deformationsschwingungen erwarteten Bereich und stimmen größenordnungsmäßig mit entsprechenden Angaben für vergleichbare Gerüste überein: 142 cm^{-1} in H_3CHgOH (67); 133 cm^{-1} in $\text{H}_3\text{CHgOH}_2^+$ (17); 153 cm^{-1} in H_3CHgCH_3 (68); 141 cm^{-1} in D_3CHgCD_3 (60); 170 cm^{-1} in H_3CHgF (69). Zu diesem Vergleich muß einschränkend bemerkt werden, daß die anionischen Part-

ner in den angeführten Molekülen zwar eine der NH_3 -Partikel ähnliche Masse besitzen, die Frequenzangaben sich jedoch auf verschiedene Aggregatzustände beziehen. Schließlich müssen Wasserstoffbrücken in $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$, welche die Deformationsschwingung beeinflussen können, in Betracht gezogen werden (zur Diskussion von H-Brücken-Effekten siehe II.3.2.5.1.).

Auffällig sind die an kristallinen Proben von (Ia,b,c) beobachteten Bandenaufspaltungen im Teilspektrum des Kations (vgl. Abb. 1 und 2). Daß diese nicht die Folge von Verunreinigungen sein können, wurde kernresonanzspektroskopisch bewiesen (vgl. Abb. 19). Diese Effekte treten vielmehr nur an reinem, gut kristallinem Material auf. Da gerade die nicht entarteten a_1 -Rasse-Schwingungen (ν_s und $\delta_s\text{CH}_3$, $\delta_s\text{NH}_3$ und $\nu_{\text{Hg-C}}$) eine Aufspaltung zeigen, kann diese nicht die Folge erniedrigter Lage-Symmetrie sein. Offensichtlich handelt es sich um Aufspaltungen durch Schwingungskopplung zwischen mehreren Molekülen in der gleichen Elementarzelle (Korrelationsfeld- oder Faktorgruppenaufspaltungen).

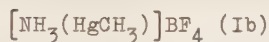
Tabelle 2: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von



R A M A N (cm^{-1})		I R (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	in Methanol	fest ^{*)}	
		3300 vs,br	$\nu_{\text{d}}\text{NH}_3$ (e)
		3170 vs,br	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3$ (a_1)
		3000 w	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3$ (e)
		2920 m	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1)
		2800 vw	$2\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$
		2360 w,br	$(\nu_1 + \nu_3)\text{NO}_3^-$
		2050 w	
		1750 m	
		1740 m	$(\nu_1 + \nu_4)\text{NO}_3^-$
		1630 m,br	$\sigma_{\text{d}}\text{NH}_3$ (e)
		1350 vs,br	$\nu_3(\text{e}')\text{NO}_3^-$
		1230 m	
1199 m		1197 w	$\sigma_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1)
1041 s		1040 m	$\nu_1(a_1')\text{NO}_3^-$
		832 vs	$\nu_2(a_2'')\text{NO}_3^-$
		815 vs	ρCH_3 (e)
		735 w,br	ρNH_3 (e)
		710 m	
		700 m	$\nu_4(\text{e}')\text{NO}_3^-$
571 vs			
567 s	565 vs,pol.	561 m	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
468 s	465 s,pol.	460 m	$\nu_{\text{Hg-N}}$ (a_1)
126 w,br			$\sigma_{\text{C-Hg-N}}$ (e)

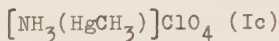
^{*)} als Methylenjodid-Dispersion

Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von



R A M A N (cm^{-1})	I R (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	fest	
	3362 vs	$\nu_{\text{d}}\text{NH}_3 \text{ (e)}$
	3287 vs	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3 \text{ (a}_1\text{)}$
	3220 m, sh	$2\sigma_{\text{d}}\text{NH}_3$
	3155 w, sh	
	3000 w	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3 \text{ (e)}$
	2924 m, sh	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3 \text{ (a}_1\text{)}$
	2921 m	
	2800 vw	$2\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$
	1622 m	$\sigma_{\text{d}}\text{NH}_3 \text{ (e)}$
	1425 w	$\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3 \text{ (e)}$
	1299 s	$\sigma_{\text{s}}\text{NH}_3 \text{ (a}_1\text{)}$
	1265 m, sh	
1210 m	1210 m	$\sigma_{\text{s}}\text{CH}_3 \text{ (a}_1\text{)}$
	1202 w	
	1110 s, sh	$\nu_3(\text{t}_2)\text{BF}_4^-$
	1030 vs	
	810 s	$\rho\text{CH}_3 \text{ (e)}$
769,5 w	767 vw	$\nu_1(\text{a}_1)\text{BF}_4^-$
	735 m	$\rho\text{NH}_3 \text{ (e)}$
573 vs	570 w, sh	$\nu_{\text{Hg-C}} \text{ (a}_1\text{)}$
	565 m	
	522 s	$\nu_4(\text{t}_2)\text{BF}_4^-$
479 vs	475 m	$\nu_{\text{Hg-N}} \text{ (a}_1\text{)}$
	345 vw	$\nu_2(\text{e})\text{BF}_4^-$
157 m		$\sigma_{\text{C-Hg-N}} \text{ (e)}$

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von



R A M A N (cm^{-1})		I R (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	in Methanol	fest	
		3340 vs	$\nu_{\text{d}}\text{NH}_3$ (e)
		3275 vs	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3$ (a_1)
		3200 m, sh	$2\sigma_{\text{d}}\text{NH}_3$
		3005 w	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3$ (e)
		2925 s	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1)
		2806 vw	$2\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$
		2000 w	$2\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
		1620 m	$\sigma_{\text{d}}\text{NH}_3$ (e)
		1425 w	$\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$ (e)
		1292 s	$\sigma_{\text{s}}\text{NH}_3$ (a_1)
		1265 m, sh	
	1206 m	1210 m	$\sigma_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1)
		1202 w	
	1070 vw, br	1125 vs	$\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
		1070 vs	
	930 vs, tot. pol.	930 vw, sh	$\nu_1(a_1)\text{ClO}_4^-$
		810 s	ρCH_3 (e)
		730 m	ρNH_3 (e)
630 w	630 vw, depol.	623 vs	$\nu_4(t_2)\text{ClO}_4^-$
571 s		570 w, sh	
558 m	565 vs, pol.	563 m	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
468 s	467 s, pol.	475 w, sh	$\nu_{\text{Hg-N}}$ (a_1)
		455 w	$\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$

3.2.2. Bismethylmercurio-ammonium-Salze $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ (IIa), ClO_4 (IIb))

Klassifizierung der Normalschwingungen von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$,
Punktgruppe C_{2v} :

$$\Gamma = 11a_1 + 6a_2 + 7b_1 + 9b_2$$

Auswahlregeln: a_1 , b_1 , b_2 infrarot- und ramanaktiv;

a_2 ramanaktiv;

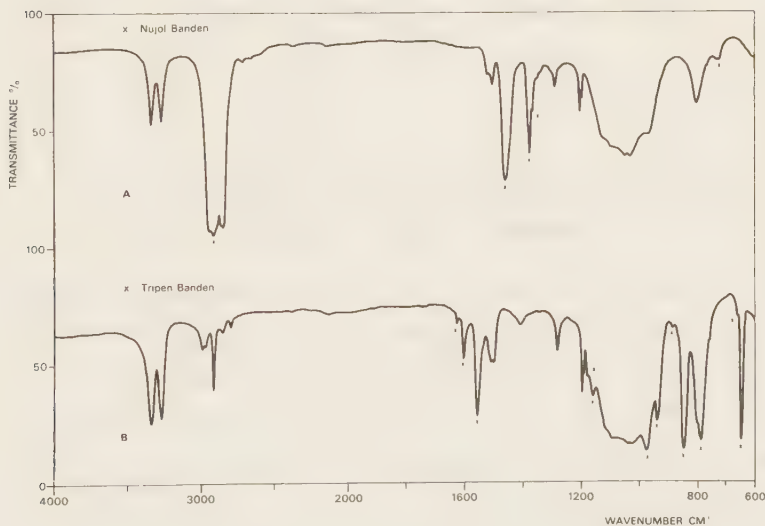


Abb. 4: Infrarot-Spektrum von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$ (IIa)
in Nujol-Dispersion (A), bzw. Triphenyl-Dispersion (B).

Das $\text{N}(\text{HgC})_2$ -Gerüst kann vier Valenz- und fünf Deformations-schwingungen ausführen. In den Raman-Spektren von (IIa)

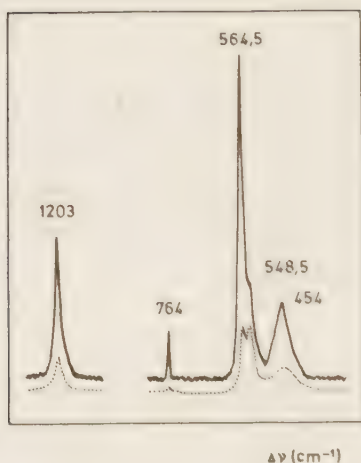


Abb. 5: Raman-Spektrum von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$ (IIa).
aufgenommen an einer Lösung in Methanol.

(Abb. 5) werden in dem für Hg-N und Hg-C-Valenzschwingungen in Frage kommenden Frequenzbereich drei Banden beobachtet (vgl. Tab. 5): die in Lösung auftretenden Banden bei $564,5 \text{ cm}^{-1}$ (polarisiert) bzw. $548,5 \text{ cm}^{-1}$ (depolarisiert) können auf Grund von Intensität und Polarisationszustand den Hg-C-Valenzschwingungen der Rassen a_1 (Gleichtakt) bzw. b_2 (Gegentakt) zugeordnet werden. Im Festkörperspektrum liegen diese Banden bei 566 bzw. 549 cm^{-1} . Die den beiden Hg-C-Valenzschwingungen entsprechenden IR-Banden werden bei 565 cm^{-1} (Schulter) bzw. 540 cm^{-1} beobachtet (vgl. Abb. 6). Die Bande mittlerer Intensität bei 454 cm^{-1} (polarisiert) entspricht der symmetrischen Valenzschwingung

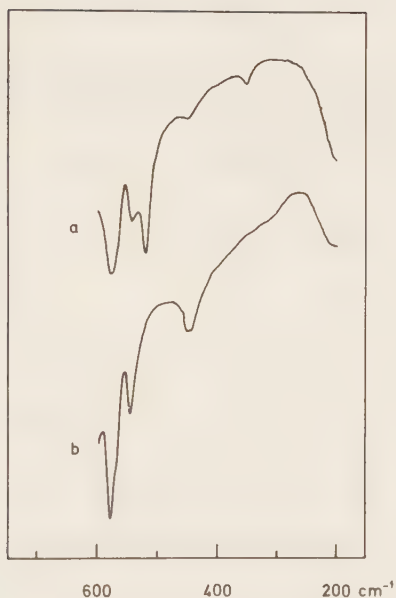


Abb. 6: Infrarot-Spektren von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ im Spektralbereich $600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$; a: $\text{X} = \text{BF}_4^-$, b: $\text{X} = \text{ClO}_4^-$.

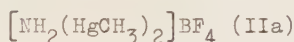
des NHg_2 -Gerüstes (Rasse a_1). Im IR-Spektrum tritt diese Schwingung als sehr schwache, breite Absorption bei 453 cm^{-1} auf. Umgekehrt ist die asymmetrische NHg_2 -Valenzschwingung (Rasse b_2) im Raman-Effekt so schwach, daß sie nicht beobachtet werden kann, während sie im Infrarot-Spektrum als sehr intensive Bande erscheint. Dieses an Valenzschwingungen verschiedener Rassen häufig beobachtete inverse Intensitätsverhältnis in Infrarot-Absorption und Raman-Effekt (70)

kann als Zuordnungshilfe herangezogen werden (vgl. Verhältnisse bei $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ in II.3.2.4.).

Im Bereich der Gerüstdeformationen zeigt das Raman-Spektrum des Festkörpers Banden bei 70 bzw. 125 cm^{-1} . Erstere muß der Hg-N-Hg-Deformationsschwingung zugeordnet werden (berechneter Wert: 77 cm^{-1} , vgl. (27)). Bei letzterer dürfte es sich im wesentlichen um eine Deformationsschwingung des C-Hg-N-Gerüsts handeln.

Die an (IIa) gewonnenen Ergebnisse ermöglichen nun ein besseres Verständnis der Spektren von (IIb) im langwelligen Bereich (vgl. Abb. 6 und Tab. 6). Die in Infrarot- bzw. Raman-Spektren von kristallinem (IIb) beobachteten Banden bei 450 bzw. 456 cm^{-1} müssen als Überlagerung von $\nu_2(\text{e})\text{ClO}_4^-$ und $\nu_{\text{g}}\text{NHg}_2(a_1)$ betrachtet werden. IR-Spektren, aufgenommen an Lösungen von (IIb) zeigen eine Bande bei 456 cm^{-1} , welche auf Grund der Auswahlregeln für das ClO_4^- -Ion nur der symmetrischen NHg_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Darüber hinaus zeigen diese Lösungsspektren eindeutig, daß die im Festkörper bei ca. 1500 und 1200 cm^{-1} auftretenden Bandenaufspaltungen (vgl. Abb. 4) auf Kristallfeld-Effekte zurückzuführen sind.

Tabelle 5: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von



R A M A N (cm^{-1})		I R (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	in Methanol	fest	
		3340 s	$\nu_{\text{d}}\text{NH}_2$ (b_1)
		3270 s	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ (a_1)
		3000 w	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
		2980 w, sh	
		2920 m	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_2)
		2865 vw	$2\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$
		2805 vw	
		1518 w, sh	δ_{NH_2} (a_1)
		1502 m	
		1420 w	$\delta_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
		1287 m	$(\nu_1 + \nu_4)\text{BF}_4^-$
1203,5 m	1203 w, pol.-depol.	1202 s	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_2)
		1195 m	
		1123 s, sh	$\nu_3(t_2)\text{BF}_4^-$
		1095 vs, sh	
		1045 vs, br	
		1030 vs, br	
		975 s, sh	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2$ (b_2)
		799 s	$\rho_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
	764 w, tot. pol.	765 vw	$\nu_1(a_1)\text{BF}_4^-$
		610 vw	$\rho_{\text{r}}\text{NH}_2$ (b_1)
		574 s	$\nu_{\text{d}}\text{NHg}_2$ (b_2)
566 vs	564,5 vs, pol.	565 m, sh	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
549 m	548,5 m, sh, depol.	540 w	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (b_2)
		517 s	$\nu_4(t_2)\text{BF}_4^-$
454 m	454 m, pol.	453 vw, br	$\nu_{\text{s}}\text{NHg}_2$ (a_1)
		347 w	$\nu_2(e)\text{BF}_4^-$
125 m			$\delta_{\text{C-Hg-N}}$ (a_1, b_1, a_2, b_2)
70 s-m			$\delta_{\text{Hg-N-Hg}}$ (a_1)

Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von
 $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ (IIb)

RAMAN (cm^{-1})	I R (cm^{-1})	ZUORDNUNG
fest	fest	in THF
	3330 s	3333 m $\nu_{\text{d}}\text{NH}_2$ (b_1)
	3257 s	3263 m $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ (a_1)
	3000 w 2980 w, sh	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
	2920 m	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_2)
	2870 vw 2805 vw	$2 \delta_{\text{d}}\text{CH}_3$
	1515 m 1501 m	1504 w δ_{NH_2} (a_1)
	1415 w	$\delta_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
1203 m 1198 w, sh	1202 m 1196 w	1198 w $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_2)
	1120 vs, br 1070 vs, br	$\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
	965 s, br	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2$ (b_2)
927 s	925 vw	$\nu_1(a_1)\text{ClO}_4^-$
	797 m	800 w ρCH_3 (a_1, b_1, b_2)
624 w	623 vs	626 vs $\nu_4(t_2)\text{ClO}_4^-$
	574 s	576 vs $\nu_{\text{d}}\text{NHg}_2$ (b_2)
564,5 vs	563 m-s, sh	$\nu\text{Hg-C}$ (a_1)
548 m	542 m	540 s $\nu\text{Hg-C}$ (b_2)
456 m	450 w-m, br	$\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$
		456 m $\nu_{\text{s}}\text{NHg}_2$ (a_1)

3.2.3. Trimethylmercurio-ammonium-Chlorat(VII) (III)

Obwohl (III) in die ramanspektrometrischen Untersuchungen dieser Arbeit nicht einbezogen wurde, soll sein IR-Spektrum (vgl. (27)) im Rahmen dieser Diskussion wiedergegeben werden (Abb. 7 und Tab. 7).

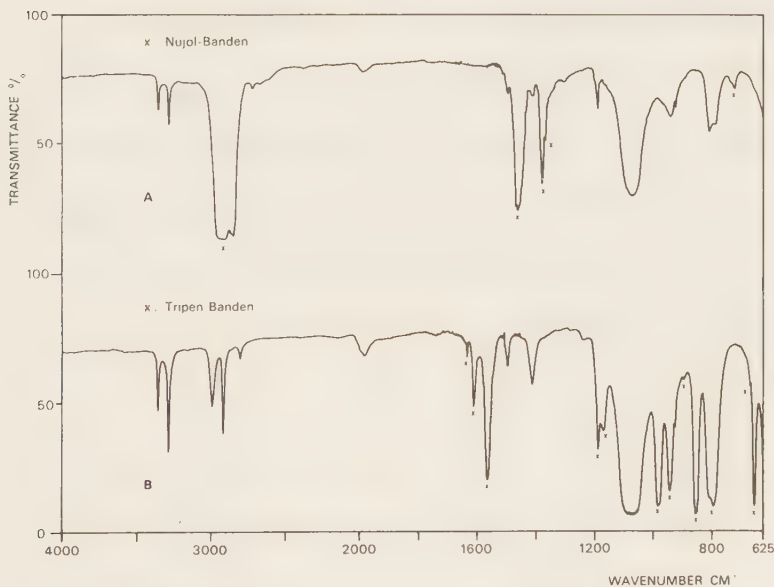


Abb. 7: Infrarot-Spektrum von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (III) in Nujol-Dispersion (A), bzw. Triphen-Dispersion (B).

Die Normalschwingungen von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$, Punktgruppe C_{3v} , klassifizieren sich nach:

$$\Gamma = 10a_1 + 5a_2 + 15e$$

Auswahlregeln: a_1 , e infrarot- und ramanaktiv;

a_2 inaktiv;

Die Banden bei 582 bzw. 415 cm^{-1} wurden der asymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingung des NHg_3 -Gerüsts zugeordnet. Das Intensitätsverhältnis dieses Bandenpaares spricht für diese Zuordnung. Die Absorptionen bei 545 und 535 cm^{-1} stellen Hg-C-Valenzschwingungen dar. Eine Unterscheidung zwischen a_1 - und e-Rasse-Schwingungen ist gegenwärtig nicht möglich. Die bei $\nu_d \text{NHg}_3$ (e-Rasse) beobachtete Aufspaltung ist auf Lage-Symmetrie-Effekte zurückzuführen. Bezüglich NH-Valenz- und -Deformationsschwingungen siehe Abschnitt II.3.2.5.1.

Tabelle 7: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von
 $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (III)

I R (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	
3363 m	$\nu(\text{N-H}\cdots\text{O})$
3291 vs	$\nu(\text{N-H}\cdots\text{O})$
2995 m	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, e)
2918 s	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, e)
2805 v	$2\delta_{\text{d}}\text{CH}_3$
1990 w, br	$2\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
1497 w-m	$\delta(\text{N-H}\cdots\text{O})$
1412 m	$\delta_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, e)
1188 m	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, e)
1065 vs	$\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
938 w-m	δ_{NH} (e)
923 vw, sh	$\nu_1(a_1)\text{ClO}_4^-$
804 m	ρCH_3 (a_1, e)
790 m	ρCH_3 (a_1, e)
624 vs	$\nu_4(t_2)\text{ClO}_4^-$
592 s, sh	$\nu_{\text{d}}\text{NHg}_3$ (e)
582 s	$\nu_{\text{d}}\text{NHg}_3$ (e)
545 m	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1, e)
535 m, sh	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1, e)
455 w	$\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$
415 vw	$\nu_{\text{s}}\text{NHg}_3$ (a_1)

3.2.4. Tetrakismethylmercurio-ammonium-Salze $[N(HgCH_3)_4]X$ ($X = PF_6$ (IVa), ClO_4 (IVb)) (vgl. auch (71))

Klassifizierung der Normalschwingungen von $[N(HgCH_3)_4]^+$,
Punktgruppe T_d :

$$\Gamma = 4a_1 + a_2 + 5e + 5t_1 + 9t_2$$

Auswahlregeln: a_1 , e ramanaktiv;

t_2 infrarot- und ramanaktiv;

a_2 , t_1 inaktiv;

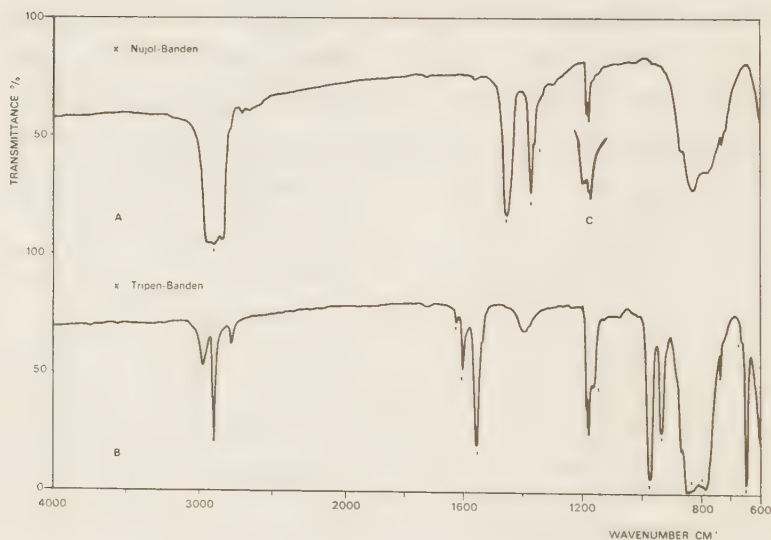


Abb. 8: Infrarot-Spektren von $[N(HgCH_3)_4]X$;

A: $X = PF_6$ (IVa) in Nujol-Dispersion;

B: $X = PF_6$ (IVa) in Triphenyl-Dispersion;

C: $X = ClO_4$ (IVb) in Nujol-Dispersion;

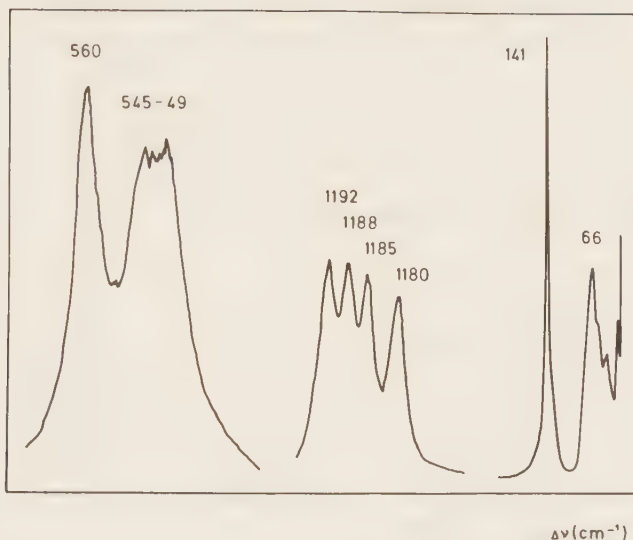


Abb. 9: Ausschnitte aus dem Raman-Spektrum von
kristallinem $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (IVa).

Obwohl die Zuordnung der Methylgruppen-Schwingungen wie bei den bisher behandelten Substanzen unproblematisch ist, soll hier doch näher darauf eingegangen werden. Gruppentheoretischen Überlegungen zufolge können die CH_3 -Gruppen symmetrische Deformationsschwingungen der Rassen a_1 (Gleichtakt) und t_2 (Gegentakt) ausführen. Den Auswahlregeln gemäß kann im IR-Spektrum nur eine symmetrische Deformationsschwingung auftreten, während im Raman-Spektrum zwei derartige Schwingungen erlaubt sind. Ein Vergleich von Theorie und Experiment zeigt, daß Lage-Symmetrie-Effekte auftreten, wodurch

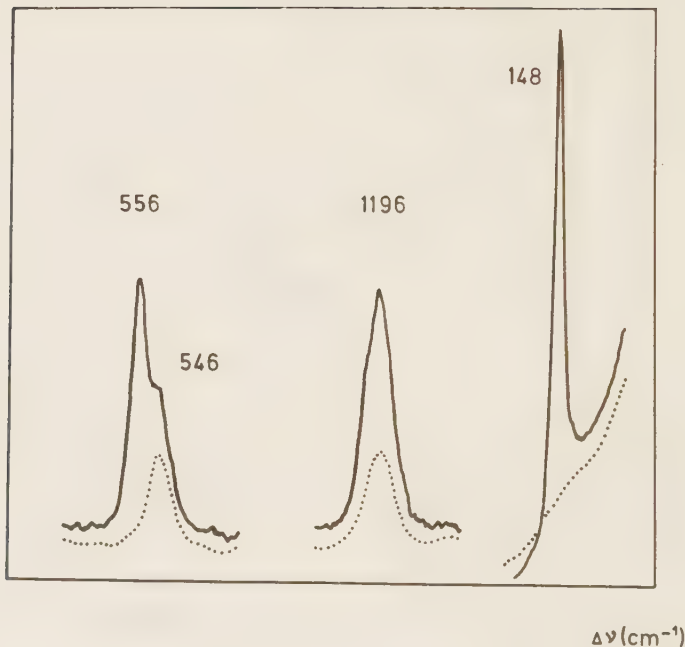


Abb. 10: Ausschnitte aus dem Raman-Spektrum von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (IVb), aufgenommen an einer Lösung in Dimethylsulfoxid.

die dreifache Entartung der t_2 -Rasse-Schwingungen vollständig aufgehoben wird. So tritt im IR-Spektrum von kristallinem (IVb) eine Aufspaltung von $\delta_s\text{CH}_3$ in vier Komponenten (1178 , 1181 , 1186 und 1189 cm^{-1}) ein (vgl. Abb. 8, C). Bei (IVa) wird eine analoge Aufspaltung im Raman-Spektrum (vgl. Abb. 9) beobachtet (1180 , 1185 , 1188 und 1192 cm^{-1}); auf Grund von Banden-Intensitäten und -Konturen kann - mit aller

Vorsicht - die langwelligste Bande (1180 cm^{-1}) der a_1 -Rasse-Schwingung zugeordnet werden (vgl. Tab. 8). Im Lösungs-Raman-Spektrum von (IVb) (Abb. 10) tritt in diesem Bereich nur eine Bande bei 1196 cm^{-1} auf (vgl. Tab. 9), deren Polarisationszustand auf gleichzeitiges Vorhandensein von a_1 - und t_2 -Rasseanteilen schließen läßt.

Für das NHg_4 -Gerüst sind folgende Schwingungen zu erwarten (65):

$$\Gamma = a_1 + e + 2t_2 \\ \nu_1 \quad \nu_2 \quad \nu_3, \nu_4$$

Die in Raman-Spektren von (IVa) bzw. (IVb) beobachteten, sehr starken Banden bei 141 bzw. 142 cm^{-1} (148 cm^{-1} in DMSO-Lösung, $\varphi = 0$) stellen die Valenzschwingung $\nu_1(a_1)$ des NHg_4 -Gerüsts dar. Die hier auftretende vollständige Polarisation ist nur möglich für die totalsymmetrische Valenzschwingung der Punktgruppen T und O (letztere scheiden hier aus). Diese Tatsache kann als Beweis für die Tetraedersymmetrie des Kations in Lösung gewertet werden. Die entsprechende asymmetrische Valenzschwingung $\nu_3(t_2)$ ist im Raman-Effekt so intensitätsschwach, daß sie nicht beobachtet werden kann. Den Erwartungen entsprechend (70) liefert diese Schwingung im IR-Spektrum eine intensive Absorption bei 585 cm^{-1} (in (IVb)) bzw. 606 und 584 cm^{-1} (in (IVa)) (vgl. Abb. 11). Ein weiteres Kriterium für die Richtigkeit dieser Zuordnung ist die Aufspaltung dieser Bande in (IVa) (in (IVb) wegen Überlagerung durch $\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$ nicht sichtbar).

Eine im Raman-Spektrum bei 71 cm^{-1} (66 cm^{-1} in (IVa)) er-

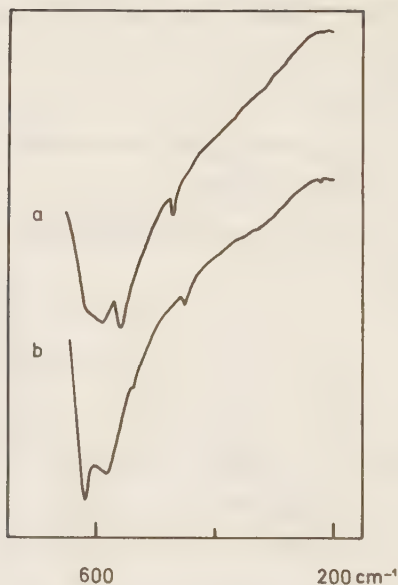


Abb. 11: Infrarot-Spektren von $[N(HgCH_3)_4]X$ im Spektralbereich $600-200\text{ cm}^{-1}$;

a: $X = PF_6$ (IVa); b: $X = ClO_4$ (IVb);

scheinende Bande wird vorläufig der Deformationsschwingung $\nu_4(t_2)$ des NH_4 -Tetraeders zugeordnet (in (27) berechneter Wert: 58 cm^{-1}). Die Zuordnung der e-Rasse-Deformationsschwingung ν_2 (welche noch langwelliger liegen dürfte) ist derzeit noch unklar.

Im $N(HgC)_4$ -Gerüst sind zwei Hg-C-Valenzschwingungen der Rassen a_1 bzw. t_2 möglich. Wegen Lage-Symmetrie-Effekten sollte

auch hier eine Aufspaltung der t_2 -Rasse-Schwingung beobachtbar sein. Tatsächlich treten im Raman-Spektrum von (IVb) in dem für Hg-C-Valenzschwingungen erwarteten Bereich drei Banden auf: die kurzwelligste (556 cm^{-1}) ist sehr intensiv, während die beiden längerwelligen (549 und 541 cm^{-1}) schwächer und breiter sind. Ähnliche Verhältnisse treten im Raman-Spektrum von (IVa) auf (vgl. Abb. 9): neben einer schmalen (560 cm^{-1}) tritt auch eine breite, strukturierte Bande im Bereich von $545\text{--}549\text{ cm}^{-1}$ auf. Eine sichere Unterscheidung zwischen a_1 - und t_2 -Rasse gestatten die Polarisationsverhältnisse (vgl. Abb. 10): die Bande bei 556 cm^{-1} (total polarisiert) muß der Hg-C-Gleichtaktschwingung, diejenige bei 546 cm^{-1} (depolarisiert) der Gegentaktschwingung zugeordnet werden. Letztere tritt in den IR-Spektren beider Salze (vgl. Abb. 11) als sehr schwache Schulter (bei 543 bzw. 540 cm^{-1} in (IVa)) der niederfrequenten Flanke von $\nu_3(t_2)\text{NHg}_4$ auf.

Ein Hinweis auf N-Hg-C-Deformationsschwingungen (prinzipiell sind drei, nämlich der Rassen e , t_1 und t_2 zu erwarten) konnte lediglich im Raman-Spektrum von (IVb) gefunden werden: die Bande mittlerer Intensität bei 163 cm^{-1} wird vorläufig der N-Hg-C-Deformationsschwingung (t_2) zugeordnet.

Abschließend sei zu den Lage-Symmetrie-Effekten der Tetra-kismethylmercurio-ammonium-Salze noch folgendes bemerkt: es ist auffällig, daß die symmetrischen Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen vierfache Aufspaltung und somit totale Aufhebung der Entartung von t_2 -Rasse-Schwingungen zeigen,

während bei anderen dreifach entarteten Schwingungen (z.B. ν_s und ρ_{CH_3} , ν_{Hg-C} , $\nu_3(t_2)N(Hg_4)$) nur zweifache Aufspaltung beobachtet wird. Dies könnte auf mangelndes Auflösungsvermögen der Geräte zurückzuführen sein. Es kann jedoch auch die Möglichkeit diskutiert werden, daß gerade die peripheren Methylgruppen dem durch Nachbarmoleküle erzeugten Potentialfeld besonders stark ausgesetzt sind, während das darunterliegende $N(HgC)_4$ -Gerüst gewissermaßen "geschützt" ist. Insgesamt muß festgestellt werden, daß die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe besonders empfindlich gegenüber Kristallfeld-Effekten reagiert.

Tabelle 8: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von

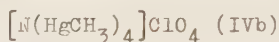
$[N(HgCH_3)_4]PF_6$ (IVa); Werte in Klammern für

$[P(HgCH_3)_4]PF_6$ (34,71)

R A M A N (cm^{-1})		I R (cm^{-1})		ZUORDNUNG
fest	(in Methanol)	fest ^{*)}		
		2990 m	(2930)	$\nu_d CH_3$ (e, t_2)
		2919 s	(2900)	$\nu_s CH_3$ (a_1 , t_2)
		2908 vs	(2890)	
		2795 w	(2775)	$2 \sigma_d CH_3$
		1400 m, br	(1395)	$\sigma_d CH_3$ (e, t_2)
1192 m		1192 s	(1170)	$\sigma_s CH_3$ (t_2)
1188 m (1175)	(1187)	1187 vs	(1168)	
1185 m	(1178)	1183 s	(1160)	
				$\sigma_s CH_3$ (a_1)
1180 m (1165)				
		890 s, sh	(900)	$\nu_3(t_{1u})PF_6^-$
		874 vs	(868)	
		830 vs	(830)	
		785 s	(765)	ρCH_3 (e, t_2)
(741)		739 m	(738)	$\nu_1(a_{1g})PF_6^-$
(360)	(355 depol.)	606 vs, sh	(378)	$\nu_3(t_2)NHg_4$
		584 vs	(354)	
		552 vs	(550)	$\nu_4(t_{1u})PF_6^-$
560 s (544,5)	(536 teilpol.)			ν_{Hg-C} (a_1)
545-49 s, br(535)		540 sh	(523, 528)	ν_{Hg-C} (t_2)
		465 w	(460)	$\nu_5(t_{2g})PF_6^-$
141 vs (119)	(119 tot.pol.)			$\nu_1(a_1)NHg_4$
66 m (54)				$\nu_4(t_2)NHg_4$
51 m, sh (36)				$\nu_2(e)NHg_4$

^{*)} $[P(HgCH_3)_4]PF_6$ als KBr-Preßling

Tabelle 9: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von



R A M A N (cm^{-1})		I R (cm^{-1}) Z U O R D N U N G	
fest	in DMSO	fest	
		2982 m	$\nu_d\text{CH}_3$ (e, t_2)
		2906 vs	$\nu_s\text{CH}_3$ (t_2)
		2786 w	$2 \nu_d\text{CH}_3$
		1980 vw, br	$2 \nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
1415 vw, br		1410 m	$\nu_d\text{CH}_3$ (e, t_2)
1191 m	1196 w, teilpol.	1189 s	
		1186 s	
1183 m		1181 s	$\nu_s\text{CH}_3$ (a_1, t_2)
		1178 s	
		1110 vs, sh	$\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
		1065 vs	
927 m		925 vw	$\nu_1(a_1)\text{ClO}_4^-$
		810 m, sh	
		788 m	ρCH_3 (e, t_2)
625 vw		622 vs	$\nu_4(t_2)\text{ClO}_4^-$
		585 vs, br	$\nu_3(t_2)\text{NHg}_4$
556 vs	556 s, tot.pol.		$\nu\text{Hg-C}$ (a_1)
549 m, br			
541 m, br	546 m, depol.	543 sh	$\nu\text{Hg-C}$ (t_2)
457 vw, br		454 vw	$\nu_2(e)\text{ClO}_4^-$
163 m			$\nu\text{N-Hg-C}$ (e, t_2)
142 vs	148 vs, tot.pol.		$\nu_1(a_1)\text{NHg}_4$
71 m, br			$\nu_4(t_2)\text{NHg}_4$
53 m			$\nu_2(e)\text{NHg}_4$

3.2.5. Vergleichende Betrachtung der Schwingungsspektren von $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}^*$

3.2.5.1. Wasserstoffbrücken

Ein Vergleich der Infrarot-Spektren von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$) zeigt deutliche Abhängigkeit der N-H-Valenzfrequenzen vom Anion, was auf Wasserstoffbrücken-Bindungen im Kristall hinweist. So verschieben sich die Valenzfrequenzen ν_d und $\nu_s\text{NH}_3$ bei Übergang von Tetrafluoroborat zu Chlorat(VII) und Nitrat sukzessive zu niederen Wellenzahlen. Bei Nitrat macht sich dieser Effekt besonders deutlich bemerkbar (Verschiebung um $\Delta\nu_d = 40 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_s = 105 \text{ cm}^{-1}$ bei Ersatz von ClO_4^- durch NO_3^-). Ähnliche Verschiebungen ergeben sich bei Ersatz von ClO_4^- durch Halogenidionen (vgl. (27)), welche besonders befähigt sind, H-Brücken auszubilden. Analoge Verhältnisse sind bei dem Verbindungspaar (IIa)/(IIb) zu beobachten. Im Spektrum von Trismethylmercurio-ammonium-Chlorat(VII) treten scharfe Absorptionen bei 3363 und 3291 cm^{-1} sowie 1497 cm^{-1} auf (vgl. Abb. 7). Eine Deutung dieser Absorptionen erscheint nur möglich unter Annahme einer Wasserstoffbrücke zwischen Kation und Anion. Die Aufspaltung der Banden im N-H-Valenzbereich kann verursacht werden durch eine (N-H...O)-Brücke mit Doppelminimumpotential oder durch zwei kristallographisch nicht gleichwertige Kationen im Gitter und damit durch zwei verschiedene H-Brücken. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß (mit Ausnahme von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$)

^{*}) Zum Vergleich von Methylmercurio-ammonium-Salzen und symmetrieanalogen koordinationspolymeren Mercurio-ammonium-Komplexen siehe (27).

bei allen noch N-protonierten Methylmercurio-ammonium- und -N-methylammonium-Salzen (siehe Abschnitt II.3.3.) sowie auch bei Trimethylammonium-Chlorat(VII) (25) und -Hexafluorophosphat am niederfrequenten Bereichsende (200 cm^{-1}) der Festkörper-Infrarot-Spektren sehr breite, intensive Absorptionen auftreten (vgl. Abb. 2, 6 und 12).

Ähnliche Banden werden auch in den FIR-Spektren von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ und $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ bei 196 und 208 cm^{-1} beobachtet, die bei $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ fehlen (1). Möglicherweise haben diese Absorptionen ihren Ursprung in intermolekularen H-Brücken-Schwingungen $\nu(\geq \text{N}^+-\text{H}\cdots\text{Y})$, wobei der Ammonium-Stickstoff des Kations und das jeweilige Anion als Ganzes an der Schwingung teilnehmen.

3.2.5.2. Schwingungsfrequenzen der $\text{H}_3\text{CHg-}$ und Hg-N- Gruppe

Aus spektroskopischen Beobachtungen und Kraftkonstanten-Berechnungen an Methylquecksilberhalogeniden (69,72) kann abgeleitet werden, daß bestimmte Schwingungsfrequenzen der $\text{H}_3\text{C-Hg-}$ Gruppen (ν_s , σ_s und ρ_{CH_3} , $\nu_{\text{Hg-C}}$) mit abnehmender Elektronegativität des Halogens eine bathochrome Verschiebung erfahren, begleitet von einer Abnahme der Hg-C- , C-H- und $\text{Hg-Hal-Valenzkraftkonstanten}$ sowie der Deformationskraftkonstanten der CH_3 -Gruppe. Dies ist so zu verstehen, daß mit geringer werdender Elektronegativität des Halogens eine Abnahme der Positivierung an Quecksilber und Kohlenstoff einhergeht. Die damit verbundene Verringerung des s-Charakters der Quecksilber- und Kohlenstoff-Hybridatom-

Tabelle 10: Charakteristische Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})
 der $\text{H}_3\text{C-Hg-Gruppen}$ von $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{ClO}_4$
 und $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (vgl. (34))

n	1	2	3	4	$[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$
ν_{CH_3}	2925	2920	2918	2906	2900 2890
δ_{CH_3}	1210 1202	1202 1196	1188	1189-78	1170-60
ρ_{CH_3}	810	797	804 790	788	765
ν_{HgC} (Gleichtakt)	570 563	563	545	556 ^{*)}	544,5 ^{*)}
ν_{HgC} (Gegentakt)	-	542	535	541 ^{*)} 549	535,5 ^{*)}

orbitale hat eine Verlängerung, d.h. Schwächung der von Quecksilber und Kohlenstoff ausgehenden Bindungen zur Folge (73).

Vergleicht man die CH_3 -Gruppen-Frequenzen der Komplexkationen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ miteinander (vgl. Tab. 10), so stellt man fallende Tendenz mit steigendem Substitutionsgrad n fest. Diese Beobachtung kann nur bedeuten, daß die Kation-Ladung zunehmend auf die wachsende Zahl der Quecksilberatome delokalisiert wird und damit die Positivierung von Stickstoff, Quecksilber und Kohlenstoff mit steigendem n abnimmt. Theoretisch sollten auch die Hg-C-Valenzkraftkonstanten mit steigendem Mercurierungsgrad fallen. Daß dies in den Valenzfrequenzen (vgl. Tab. 10) nicht klar zum Ausdruck kommt, ist

^{*)} Raman-Daten

Tabelle 11: Beobachtete und berechnete Hg-N-Valenzfrequenzen (cm^{-1}) für die Komplexe $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{NO}_3, \text{PF}_6$); (Angaben in Klammern beziehen sich auf Gerüstdeformationen).

	Rasse	beob. (X)	ber. (27)	Fehler(%)
$[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+$	a_1	475 (ClO_4)		
		475 (BF_4)	558	+18
		460 (NO_3)		
$[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$	a_1	450 (ClO_4)		
		453 (BF_4)	495	+10
	b_2	574 (ClO_4)		
		574 (BF_4)	585	+ 2
	$(a_1$	70 (BF_4) ^{*)}	77	+10)
$[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	a_1	415 (ClO_4)	461	+11
	e	582 (ClO_4)	632	+ 9
$[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$	a_1	142 (ClO_4) ^{*)}		
		141 (PF_6) ^{*)}	186	+31
	t_2	585 (ClO_4)		
		584 (PF_6)	703	+20
	$(t_2$	71 (ClO_4) ^{*)}		
		66 (PF_6) ^{*)}	58	-12)

^{*)} Raman-Daten

auf Kopplung zwischen Hg-C- und Hg-N-Valenz- und -Deformationsschwingungen zurückzuführen.

Die Berechnung der Hg-N-Valenzfrequenzen (27) erfolgte mit konstanten Werten für Hg-N-Bindungslänge und -Kraftkonstante. Nach dem oben Gesagten sollten diese Voraussetzungen mit steigendem Substitutionsgrad immer weniger erfüllt sein. Eine mit wachsendem n zunehmende positive Abweichung der berechneten Werte (vgl. Tab. 11) läßt den Schluß zu, daß die Hg-N-Valenzkraftkonstanten umso stärker abnehmen, je größer die Zahl der Hg-Atome wird. Im Fall von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+$ und $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$ könnte eine Kopplung zwischen Hg-N- und H-Brücken-Schwingung $\nu(\geq \text{N}^+-\text{H}\cdots\text{Y})$ (1) für die Diskrepanz zwischen beobachteten und berechneten Werten mit verantwortlich sein.

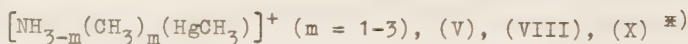
3.2.5.3. $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$

Das kürzlich beschriebene Tetrakismethylmercurio-phosphonium-Hexafluorophosphat, $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (34) erweist sich als isotyp zum analogen Ammonium-Salz (Raumgruppe $\text{C}_{2h}^5\text{-P2}_{1/c}$ (28)). Gemeinsamkeiten in IR- und Raman-Spektren (vgl. (71)) der beiden Salze wie Banden-Aufspaltungen und -Intensitäten sind somit nicht überraschend. Die schwingungsspektrometrischen Daten für Ammonium- und Phosphonium-Salz sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die im Vergleich mit dem Ammonium-Salz beobachtete langwellige Verschiebung der Hg-C-Valenz- sowie der ν_s , δ_s und ρCH_3 -Schwingungs-Frequenzen um ca. 20cm^{-1} (vgl. Tab. 10) deutet darauf hin, daß Phosphor auch bei hoher

Metallsubstitution seine gegenüber Stickstoff geringere Elektronegativität beibehält. Dies sollte (entsprechend den Stabilitätsbetrachtungen in I.1.4.) eine größere thermodynamische Stabilität und höhere Valenzkraftkonstante des P-Hg-Bindungssystems im Vergleich mit der N-Hg-Bindung zur Folge haben.

Eine an dem Paar $[N(HgCH_3)_4]^+ / [P(HgCH_3)_4]^+$ durchgeführte Kraftkonstantenabschätzung (34) kann dies jedoch nicht bestätigen.

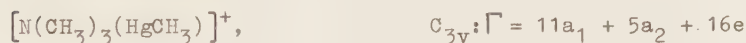
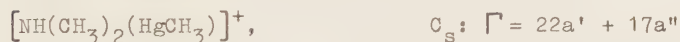
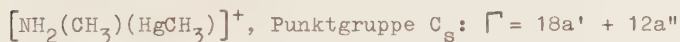
3.3. Schwingungsspektren der Komplexkationen



In einer früheren Arbeit (25) wurde über infrarotspektroskopische Untersuchungen an Methylmercurio-N-methylammonium-Chloraten(VII) berichtet. Die dort angegebene Zuordnung kann auf Grund der jetzt vorliegenden infrarot- und raman-spektrometrischen Ergebnisse bestätigt werden (vgl. Tab. 15, 16, 17). Die Spektren der Methylmercurio-N-methyl-ammonium-Kationen zeigen im Vergleich zu den am Stickstoff nicht methylierten Spezies $[NH_{4-n}(HgCH_3)_n]^+$ nur geringfügige Unterschiede in den Schwingungen der H_3CHg -Gruppe. Die Zuordnung der Schwingungen der stickstoffständigen Methylgruppen, NH - und NC -Gruppen kann durch Vergleich mit den entsprechenden protonierten Spezies (74-77) vorgenommen werden. Die Klassifizierung der Normalschwingungen der Kationen ist in Tab. 12 zusammengestellt.

*) Zur infrarotspektroskopischen Charakterisierung von $[NH(CH_3)(HgCH_3)_2]^+$ (VI) vgl. (29).

Tabelle 12: Normalschwingungen und Auswahlregeln von



Auswahlregeln: a_1 , a' , a'' , e infrarot- und ramanaktiv;

a_2 inaktiv;

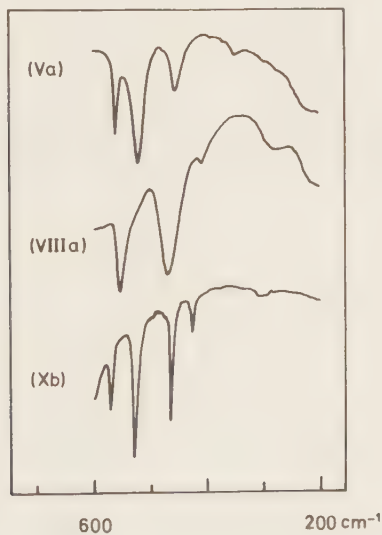
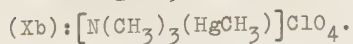
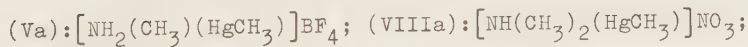


Abb. 12: Infrarot-Spektren von $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]X$ im Spektralbereich 600-200 cm^{-1} ;



Von besonderem Interesse sind die im langwelligen Bereich auftretenden Banden der Hg-C- und Hg-N-Valenzschwingungen. Die bei allen Spezies lagekonstant um 560 cm^{-1} auftretende Bande (vgl. Abb. 12, 13, 14 und 15) kann mit Sicherheit der Hg-C-Valenzschwingung zugeordnet werden. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen an nichtmethylierten Kationen. Die Zuordnung der Hg-N-Valenzschwingungen stützt sich auf Intensität, Kontur und Polarisationszustand der entsprechenden Banden.

In der Reihe $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ ($0 \leq m \leq 3$) variieren die Hg-N-Frequenzen wie aus Tabelle 13 hervorgeht.

Tabelle 13: Frequenzen der Hg-N-Valenzschwingungen (cm^{-1})
in $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]^+$ -Kationen

m	0	1	2	3
$\nu_{\text{Hg-N}}$	475	450	470	519

Der in der Reihe der N-methylierten Kationen beobachtbare Frequenzanstieg ist auf eine mit steigender Methylsubstitution stärker werdende Kopplung zwischen Hg-N- und C-N-Valenzschwingungen zurückzuführen, so daß eine Zuordnung der gefundenen Frequenzen zu einer isolierten Hg-N-Schwingung immer weniger gerechtfertigt erscheint; tatsächlich handelt es sich um Schwingungen aller Bindungen in den Systemen HgNC_2 und HgNC_3 . Der abrupte Frequenzanstieg bei Übergang von $m = 2$ nach $m = 3$ könnte teilweise auch auf eine Kopplung zwischen Hg-N- und H-Brücken-Schwingungen

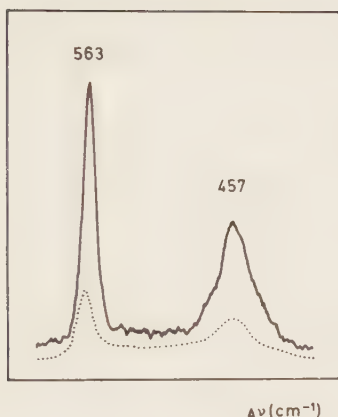


Abb. 13: Raman-Spektrum von $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ (Vb),
aufgenommen an einer Lösung in Methanol.

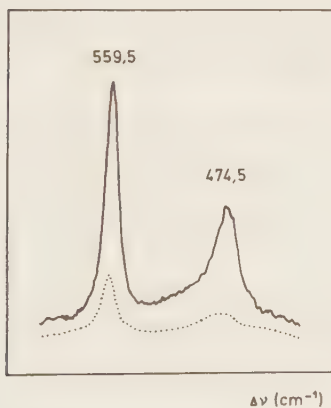


Abb. 14: Raman-Spektrum von $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ (VIIIa),
aufgenommen an einer Lösung in Methanol.

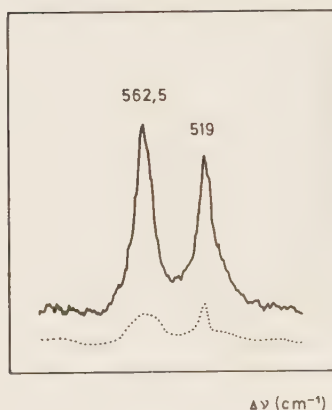


Abb. 15: Raman-Spektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ (Xa), aufgenommen an einer Lösung in Methanol.

zurückzuführen sein, welche bei den noch N-protonierten Spezies eine Erniedrigung der Hg-N-Frequenzen bewirkt, bei $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]^+$ jedoch nicht möglich ist. Anzeichen für das Vorhandensein von H-Brücken sind hier (ebenso wie bei den Ammonium-Salzen der Reihe $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$) die im Vergleich mit den Hg-C-Banden deutliche Verbreiterung der Hg-N-Banden, die Variabilität der N-H-Valenzfrequenzen mit dem Anion sowie die am niederfrequenten Bereichsende (200 cm^{-1}) der IR-Spektren sich ankündigenden breiten Absorptionen. Derartige "H-Brücken-Banden" können in den Raman-Spektren nicht beobachtet werden. Umgekehrt erscheinen dort im Bereich von $225\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$ schwache, breite Banden, welche sich in den IR-Spektren, offensichtlich wegen Überlagerung durch die "H-Brücken-Banden" der Beobachtung

entziehen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um gekoppelte Deformationsschwingungen des gesamten C-N-Hg-C-Gerüsts.

Schließlich sei noch auf die beiden, im IR-Spektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ (Xb) bei 454 bzw. 418 cm^{-1} auftretenden Banden eingegangen (vgl. Abb. 12). Die in den IR-Spektren der protonierten Spezies $\text{HN}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4$, PF_6 , Br, J) in diesem Bereich erscheinenden Absorptionen (siehe Tab. 14) müssen auf Grund von Raman-Untersuchungen an $\text{HN}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ (74,76) der symmetrischen (468 cm^{-1}) bzw. asymmetrischen (403 cm^{-1}) NC_3 -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Somit entsprechen die im Spektrum von (Xb) bei 454 bzw. 418 cm^{-1} auftretenden Banden den Schwingungen $\delta_s\text{NC}_3$ bzw. $\delta_{as}\text{NC}_3$. Eine Prüfung dieser Zuordnung ist unter den gegebenen meßtechnischen Bedingungen nicht möglich, da sich die NC_3 -Gruppe (wie allgemein alle $\text{N}^+\text{-CH}_3$ -Gruppierungen) als extrem schwacher Raman-Streuer erweist.

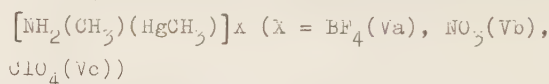
Tabelle 14: Deformationsschwingungen (cm^{-1}) der NC_3 -Gruppe von $\text{HN}(\text{CH}_3)_3\text{X}$, ($\text{X} = \text{ClO}_4$, PF_6 , Br, J), gemessen an Festkörper-IR-Spektren.

X	ClO_4 (25)	Br ^{*)}	PF_6 ^{*)}	J (74)
$\delta_s\text{NC}_3$	468	460	456	460 (468) ^{**))}
$\delta_{as}\text{NC}_3$	403	401	400	(406) ^{**))}

^{*)} diese Arbeit;

^{**))} Raman-Daten (76);

Tabelle 15: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von



ν in (cm^{-1})

Z U O R D N U N G

fest		
Br_4^-	ClO_4^-	
3330 s	3302 s	$\nu_{\text{d}}\text{NH}_2$ (a'')
3285 s	3259 s	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ (a')
3140 vw	3132 vw	$2\sigma_{\text{d}}\text{NH}_2$
3020 w,sh	3018 w } 3000 w } 2983 w,sh }	$\nu_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-N}$
3000 w		(a', a'')
2983 w,sh		$\nu_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-Hg}$
2965 w	2960 w	$\nu_{\text{s}}\text{H}_3\text{C-N}$ (a')
2917 m	2917 m	$\nu_{\text{s}}\text{H}_3\text{C-Hg}$ (a')
2910 w,sh	2897 w	$2\sigma_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-N}$
2825 vw	2820 vw	$2\sigma_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-Hg}$
2800 vw	2799 vw	$2\sigma_{\text{s}}\text{H}_3\text{C-N}$
	2570 vw	$\sigma_{\text{d}}\text{NH}_2 + \nu_{\text{C-N}}$
	2362 vw	$\sigma_{\text{d}}\text{NH}_2 + \rho_{\text{H}_3\text{C-N}}$
2250 vw	2250 vw	$\sigma_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-N} + \rho_{\text{H}_3\text{C-N}}$
	1997 w	$2\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
1573 m	1575 s	$\sigma_{\text{d}}\text{NH}_2$ (a')
1460 w	1464 m	$\sigma_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-N}$ (a', a'')
1453 w,sh	1457 m	
1417 m	1423 s	$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{s}}\text{H}_3\text{C-N} \text{ (a')} \\ \sigma_{\text{d}}\text{H}_3\text{C-Hg} \text{ (a', a'')} \end{array} \right.$
1284 w		$(\nu_1 + \nu_4)\text{Br}_4^-$
1253 w	1261 m	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2$ (a')

fest		in Methanol		fest	
ClO_4^-	ClO_4^-	NO_3^-	BF_4^-	ClO_4^-	
1205 m	1210 m, teilpol.		1199 m 1193 w	1196 s 1191 m	$\sigma_{\text{H}_3\text{C-Hg}} (\text{a}')$
	1100 vw, br, depol.		1050 vs	1070 vs	$\nu_2(t_2)\text{ClO}_4^-$ $\nu_3(t_2)\text{BF}_4^-$
929 m	995 vw, teil-depol. 930 vs, tot. pol.			1000 s	$\nu_{\text{C-N}} (\text{a}')$
	800 vw, teil-depol.		794 m	796 s	$\nu_1(\text{a}_1)\text{ClO}_4^-$ $\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\text{H}_3\text{C-N}} \\ \rho_{\text{H}_3\text{C-Hg}} \end{array} (\text{a}', \text{a}'') \right.$
			770 w, sh 670 m	673 m	$\nu_1(\text{a}_1)\text{BF}_4^-$ $\rho_{\text{r}}^{\text{NH}_2} (\text{a}'')$
570 s	630 w, depol. 565 vs, teilpol.	563 vs, teilpol.	563 w-m	622 vs 563 m	$\nu_4(t_2)\text{ClO}_4^-$ $\nu_{\text{Hg-C}} (\text{a}')$
460 m	457 vs, teilpol.	457 m, teilpol.	522 m-s 458 w-m	450 m	$\nu_4(t_2)\text{BF}_4^-$ $\nu_{\text{Hg-N}} (\text{a}')$
237 w			352 vw		$\nu_2(\text{e})\text{BF}_4^-$ $\delta_{\text{f}}(\text{C})-\text{N-Hg-C} (\text{a}', \text{a}'')$

Tabelle 16: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von

$[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{X}$, ($\text{X} = \text{NO}_3^-(\text{VIIIa})$, $\text{ClO}_4^-(\text{VIIIb})$)

I R (cm^{-1})		Z U O R D N U N G
fest		
NO_3^-	ClO_4^-	
3160 s,br	3240 vs	$\nu_{\text{N-H}}$ (a')
3007 m	3012 w	$\nu_{\text{asH}_3\text{C-N}}$ (a', a'')
2980 m	2991 w	$\nu_{\text{asH}_3\text{C-Hg}}$
2946 s,sh	2946 w	$\nu_{\text{sH}_3\text{C-N}}$ (a', a'')
2920 s	2920 m	$\nu_{\text{sH}_3\text{C-Hg}}$ (a')
2900 s,sh	2898 w	$2\sigma_{\text{asH}_3\text{C-N}}$
2845 m	2855 w	$2\sigma_{\text{asH}_3\text{C-N}}$
2800 m	2819 w	$2\sigma_{\text{sH}_3\text{C-N}}$
	2770 vw	$\sigma_{\text{asH}_3\text{C-N}} + \rho_{\text{H}_3\text{C-N}}$
2370 w-m		$(\nu_1 + \nu_3)\text{NO}_3^-$
	1995 w	$2\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
1760 w		$(\nu_1 + \nu_4)\text{NO}_3^-$
1745 w		
1465 vs	1465 s	$\sigma_{\text{asH}_3\text{C-N}}$ (a', a'')
1442 vs	1437 m	
	1411 m	$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{sH}_3\text{C-N}} \\ \sigma_{\text{asH}_3\text{C-Hg}} \end{array} \right.$ (a', a'')
1300 vs,br		$\nu_3(e')\text{NO}_3^-$
	1273 w	
	1242 vw	
1225 s		
1185 w,sh	1189 s	$\sigma_{\text{sH}_3\text{C-Hg}}$ (a')
1130 m		$\rho_{\text{H}_3\text{C-N}}$ (a', a'')
1080 m		$\delta_{\text{N-H}}$ (a' oder a'')
	1070 vs	$\nu_3(t_2)\text{ClO}_4^-$
1053 m		$\nu_1(\text{a}_1')\text{NO}_3^-$

Fortsetzung Tabelle 16:

R A M A N (cm ⁻¹)		I R (cm ⁻¹)		Z U O R D N U N G	
fest		in Methanol		fest	
ClO ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	
930 s	932,5 vs, tot. pol.	1025 vs	1020 vs	1020 vs	$\nu_{as} \text{NO}_2 \text{ (a'')}$
				930 vw	$\nu_1 \text{ (a') ClO}_4^-$
		895 s	895 m	895 m	$\nu_s \text{NO}_2 \text{ (a')}$
		822 s			$\nu_2 \text{ (a'') NO}_3^-$
		790 s	799 s	799 s	$\rho \text{H}_2\text{O-Hg (a', a'')}$
		710 vw			$\nu_4 \text{ (e') NO}_3^-$
		695 vw			$\nu_4 \text{ (t') ClO}_4^-$
628 vw, br			600 vw, br	625 vs	
565 vs	564,5 vs, teilpol.			560 m	$\nu_{\text{Hg-C (a')}}$
474 m	474,5 m, teilpol.	559,5 vs, teilpol.		470 m	$\nu_{\text{Hg-N (a')}}$
		474,5 m, teilpol.		465 m	$\nu_2 \text{ (e) ClO}_4^-$
412 vw		400 vw		407 w	$\delta \text{NO}_2 \text{ (a')}$
260 w, br	250 w, br				$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{C}_2^{\text{H}}\text{-Hg-C (a'')}} \\ \delta_{\text{N-Hg-C (a')}} \\ \rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{NO}_2 \text{ (a', a'')} \end{array} \right\}$
230 vw	230 w, br	250 w, br	270 vw, br		
		225 w, br			
	130 sh, br				

Tabelle 17: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von
 $[N(CH_3)_3(HgCH_3)]X$ ($X = NO_3$ (Xa), ClO_4 (Xb))

I R (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	
ClO_4^-	
3009 w	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{as} H_3C-N (a_1, e) \\ \nu_{as} H_3C-Hg (e) \end{array} \right\}$
2987 w	
2962 w	
2933 m	$\nu_s H_3C-N (a_1, e)$
2928 m	
2914 m	$\nu_s H_3C-Hg (a_1)$
2882 w	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Obertöne und Kombi-} \\ \text{nationen von } \delta_s \text{ und} \\ \delta_{as} H_3C-N \text{ bzw. } H_3C-Hg \end{array} \right\}$
2860 w	
2836 vw	
2809 m	
2760 m	
2720 vw	
1984 w	$2\nu_3(t_2)ClO_4^-$
1480 s	$\delta_{as} H_3C-N (a_1, 2e)$
1462 s	
1449 w, sh	
1434 vw	$\nu_{as} NC_3 + \delta_s NC_3$
1414 m	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_s H_3C-N (a_1, e) \\ \delta_{as} H_3C-Hg (e) \end{array} \right\}$
1409 w	
1266 s	$\rho_{H_3C-N} (a_1, e)$
1243 m	

R A M A N (cm ⁻¹)		IR (cm ⁻¹)		Z U O R D N U N G
fest	in Methanol	fest		
ClO ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	
1192 m	1199 vw, pol.		1193 s	δ _s H ₃ C-Hg (a ₁)
			1070 vs	ν ₃ (t ₂)ClO ₄ ⁻
			984 vs	ν _{as} NC ₃ (e)
926 vs	931 s, tot. pol.		926 m	ν ₁ (a ₁)ClO ₄ ⁻
			907 vw	2δ _s NC ₃
			816 vs	ν _s NC ₃ (a ₁)
			792 s	ρ _{H₃CHg} (e)
620 w, br			619 vs	ν ₄ (t ₂)ClO ₄ ⁻
565 s	557,5 vs, pol.	562,5 s, pol.	561 m	ν _{Hg-C} (a ₁)
521 s	518,5 vs, pol.	519 s, pol.	519 s	ν _{Hg-N} (a ₁)
458 w	460 vw, br, depol.		454 s	δ _s NC ₃ (a ₁) (u. ν ₂ (e)ClO ₄ ⁻)
			418 m	δ _{as} NC ₃ (e)
236 m, br	238 m	230 w		{ ρ _{NC₃} (e) δ _{N-Hg-C} (e)

3.4. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen an Methylmercurio-chalkonium-Komplexen und Bismethylquecksilberchalkogeniden

Die langwellige Verschiebung charakteristischer Frequenzen der $\text{H}_3\text{C-Hg}$ -Gruppe bei Methylquecksilberhalogeniden (72) und Methylmercurio-pnictonium-Komplexen (vgl. II.3.2.5.2. und Tab. 10) ist auf abnehmende Elektronegativität des Halogens und Pnictids bzw. wachsende Elektronendichte am Hg-Atom zurückzuführen.

Dieser Zusammenhang sollte auch bei Chalkogenverbindungen bestehen. Unter diesem Aspekt wurden die Schwingungsspektren von Trismethylmercurio-oxonium- und -sulfonium-Salzen sowie Bismethylquecksilberoxid und -sulfid untersucht und miteinander verglichen.

$[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (XI) und $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]\text{NO}_3$ (XII) wurden nach bekannten Verfahren (19,20) dargestellt. Ihre Infrarot-Spektren stimmen mit den publizierten überein (59,62,64). Bezüglich der Zuordnung von Gerüstschwingungen in (XI) herrschen in der Literatur unterschiedliche Auffassungen. In (59) wird die Bande bei ca. 600 cm^{-1} der asymmetrischen OHg_3 -Valenzschwingung (Rasse e'), diejenige bei 550 cm^{-1} der Hg-C -Gegentakt-Schwingung (Rasse e') zugeordnet. Nach (62 und 64) liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Eigene infrarot- und ramanspektrometrische Studien zeigen, daß die Zuordnung in (59) die wahrscheinlichere ist. Dafür spricht das inverse Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden in Infrarot-Absorption und Raman-Effekt. Schließlich

fügt sich der Wert von 550 cm^{-1} in die Reihe bekannter Hg-C-Valenzfrequenzen ein.

Bezüglich des Schwingungsspektrums von Bismethylquecksilberoxid (XIII) findet man in der Literatur (31,59) unterschiedliche Angaben. Deshalb wurde (XIII) durch Eindampfen einer methanolischen Lösung von H_3CHgOH und Entwässern des Rückstandes mit Benzol dargestellt (vgl. 19,21) und infrarotspektroskopisch untersucht. Nach erfolgter Publikation einer Studie über $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$ (64) wurden diese Arbeiten eingestellt. Eigene Messungen stimmen mit den angegebenen schwingungsspektrometrischen Daten (64) überein.

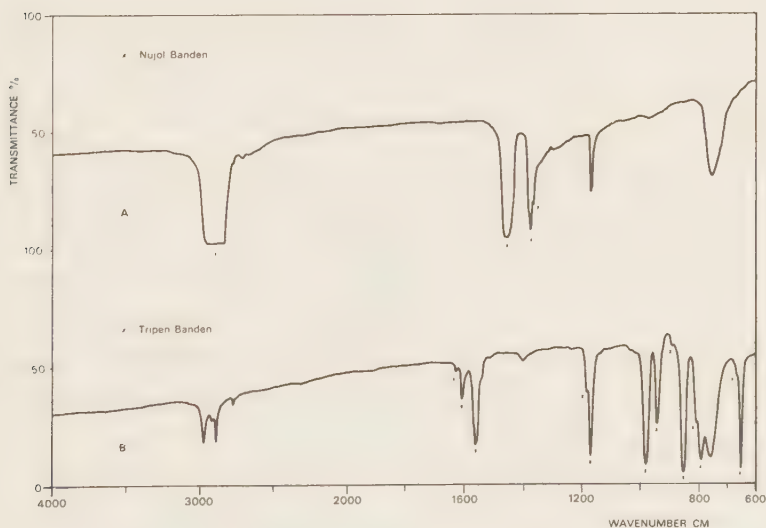


Abb. 16: Infrarot-Spektrum von $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ (XIV) in Nujol-Dispersion, (A), bzw. Triphen-Dispersion, (B).

Da von Bismethylquecksilbersulfid (XIV) bisher keine schwingungsspektroskopischen Arbeiten existieren, wurde (XIV) ebenfalls dargestellt (vgl. (78)) und spektroskopisch untersucht (vgl. Abb. 16, 17 und 18). Die Normalschwingungen von $S(HgCH_3)_2$, Punktgruppe C_{2v} klassifizieren sich nach:

$$\Gamma = 9a_1 + 5a_2 + 5b_1 + 8b_2$$

Auswahlregeln: a_1 , b_1 , b_2 infrarot- und ramanaktiv;
 a_2 ramanaktiv;

Die Zuordnung der CH_3 -Gruppen-Schwingungen und $Hg-C$ -Valenzschwingungen ist unproblematisch (vgl. Tab. 18). Die im

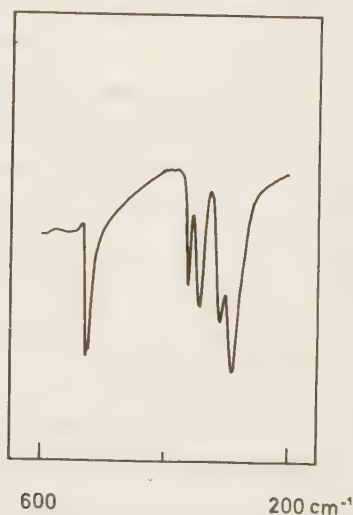


Abb. 17: Infrarot-Spektrum von $S(HgCH_3)_2$ (XIV) im Spektralbereich $600-200\text{ cm}^{-1}$.

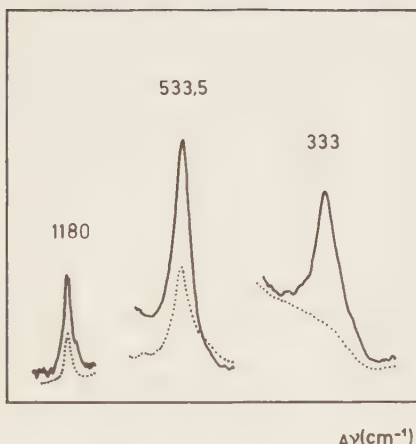


Abb. 18: Ausschnitte aus dem Raman-Spektrum von $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ (XIV), aufgenommen an einer Lösung in Schwefelkohlenstoff.

Infrarot-Spektrum zwischen 361 und 289 cm^{-1} auftretenden Banden (vgl. Abb. 17) müssen zweifellos den Valenzschwingungen des SHg_2 -Gerüstes (der Rassen a_1 und b_2) zugeordnet werden. Die beobachtete Verdoppelung der Bandenzahl muß auf Faktorgruppenaufspaltung zurückgeführt werden. Die Vereinfachung des Spektrums in Lösung beweist dies (vgl. Abb. 18). Die polarisierte Bande bei 333 cm^{-1} muß der symmetrischen SHg_2 -Valenzschwingung (a_1 -Rasse) zugeordnet werden. Die entsprechende asymmetrische Gerüstschwingung (b_2 -Rasse) konnte im Lösungs-Raman-Spektrum wegen geringer Löslichkeit von $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ und teilweiser Überlagerung durch

eine Lösungsmittel-Bande nicht beobachtet werden. Für die in Tabelle 18 angegebene Zuordnung der SHg_2 -Gerüstschwingungen spricht außer dem niedrigen Depolarisationsgrad der Bande bei 333 cm^{-1} auch das inverse Intensitätsverhältnis der entsprechenden Banden in Infrarot-Absorption und Raman-Effekt.

Tabelle 18: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen von $\text{S(HgCH}_3)_2$ (XIV)

R A M A N (cm^{-1})		IR (cm^{-1})	Z U O R D N U N G
fest	in CS_2	fest	
		2980 m	$\nu_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
		2923 w-m	
		2892 m	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_2)
		2775 w	$2\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$
		1398 w	$\sigma_{\text{d}}\text{CH}_3$ (a_1, b_1, b_2)
1171 w,sh	1180 w, $\rho < 6/7$	1168 vs	
1166,5 m		1165 vs	$\sigma_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a_1, b_2)
766 vw		755 vs	ρCH_3 (a_1, b_1, a_2, b_2)
526,5 vs	533,5 m, $\rho < 6/7$	527 s	
522 m,sh		523 s,sh	$\nu\text{Hg-C}$ (a_1, b_2)
364,5 w	333 m, pol.	361 m	
345,5 vw,sh		343 m	$\nu_{\text{s}}\text{SHg}_2$ (a_1)
292,5 vw		311 m-s	
		289 vs	$\nu_{\text{d}}\text{SHg}_2$ (b_2)

Die in Tabelle 19 zusammengefaßten charakteristischen Frequenzen der H_3C-Hg -Gruppen deuten auf bathochrome Verschiebung mit abnehmender Elektronegativität des Chalkogens in der Richtung:



Tabelle 19: Charakteristische Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})
der H_3C-Hg -Gruppen von Methylmercurio-chalkonium-Komplexen und Bismethylquecksilberchalkogeniden^{*})

	$[O(HgCH_3)_3]^+$	$O(HgCH_3)_2$	$[S(HgCH_3)_3]^+$	$S(HgCH_3)_2$
ν_{CH_3}	2925 2920	2908 2896	2918 2904	2923 2892
δ_{CH_3}	1200	1189 1178	1175 1168	1168 1165
ρ_{CH_3}	815	774	775	775
ν_{Hg-C}	563 ^{**}) 549	554 537	540 532 530	527 523

^{*}) Aus Vergleichsgründen sind hier eigene, unter gleichen Bedingungen erhaltene Meßwerte wiedergegeben.

^{**}) Raman-Daten.

4. ^1H -kernresonanzspektrometrische Untersuchungen

Das für Methylquecksilberverbindungen typische ^1H -Kernresonanzspektrum besteht aus einem zentralen Signal, welches den Molekülen mit Quecksilberatomen ohne Kernspin entspricht und zwei Satelliten, welche durch ^{199}Hg - ^1H -Spin-Spin-Kopplung in Molekülen mit ^{199}Hg -Atomen entstehen. Anzeichen für eine Beteiligung von ^{201}Hg an Spin-Spin-Wechselwirkungen sind bisher nie beobachtet worden. Wegen der geringen Häufigkeit von ^{201}Hg wären nur schwache, durch ^{201}Hg - ^1H -Spin-Kopplung entstehende Quartetts zu erwarten. Hinzu kommt eine Verbreiterung der Signale durch Quadrupolrelaxation, so daß unter normalen Aufnahmebedingungen die ^{201}Hg - ^1H -Quartetts im Rauschen untergehen.

Magnetische Eigenschaften und natürliche Häufigkeit der hier interessierenden Quecksilbernuklide ^{199}Hg , ^{201}Hg und ^{200}Hg (welches stellvertretend für ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg und ^{204}Hg steht) sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20: Magnetische Eigenschaften (79) und natürliche Häufigkeit (80) von Quecksilbernukliden

Nuklid	natürliche Häufigkeit (%)	magnet. Moment in Vielfachen d. Kernmagnetons	Kerndrehimpulsquantenzahl I	elektr. Quadrupolmoment $Q \cdot 10^{24} \text{cm}^{-2}$
^{199}Hg	16,84	0,4993	1/2	-
^{200}Hg	69,94	-	0	-
^{201}Hg	13,22	-0,6070	3/2	0,5

4.1. Diskussion der Protonresonanzspektren

Wie in II.2. erwähnt, zeigen die Protonresonanzspektren der Komplexkationen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ (I)-(IV), daß in Lösung nur Anfangs- und Endglied dieser Serie als einheitliche Substanzen vorliegen, während (II) und (III) stets als Gemische auftreten. Bezüglich der PMR-Spektren der N-methylierten Methylmercurio-ammonium-Komplexe $[\text{NH}_{3-m}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)]\text{X}$ ($m = 1-3$) vergleiche (25). Während das ^1H -Spektrum von (IV) (vgl. Abb. 20) komplexer Natur ist (siehe II.4.3.), bietet die Interpretation des PMR-Spektrums von (I) (vgl. Abb. 19 und Tab. 21) keine Schwierigkeiten. Das Intensitätsverhältnis der Signale von CH_3 -

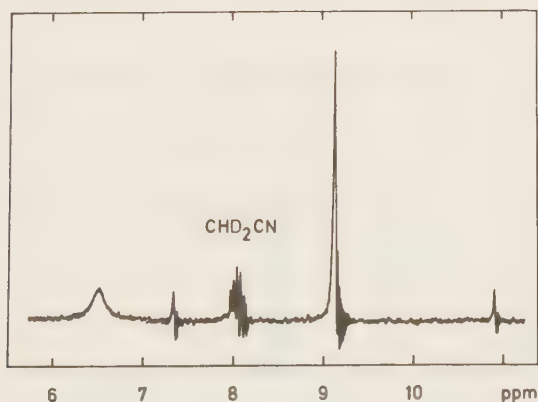


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ (Ic);
Lösungsmittel CD_3CN ; Meßfrequenz 60 MHz.

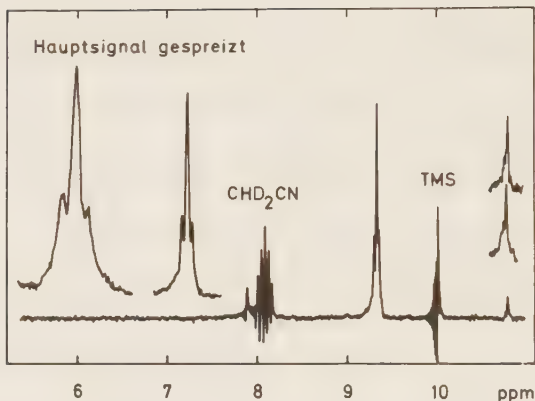


Abb. 20: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (IVb);
Lösungsmittel CD_3CN ; Meßfrequenz 60 MHz.

und NH_3 -Gruppe variiert offensichtlich mit dem Wassergehalt des Lösungsmittels. Als Mittelwert mehrerer Integrationen ergibt sich für Haupt- und Satellitensignale ein Flächenverhältnis von 5,5:1 (Erwartungswert bei Annahme scheinbarer Entkopplung von ^{201}Hg : 4,94:1).

Die Kernresonanz-Daten von (II) und (III) können durch kombinierte infrarot- und kernresonanzspektrometrische Studien erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum eines (laut IR-Spektrum) aus (III) und (IV) bestehenden Gemisches wird anstelle der für reines (IV) charakteristischen Triplet-Struktur des zentralen Signals ein asymmetrisches Triplet beobachtet (vgl. Abb. 21), dessen höherfrequente, intensivere Komponente (9,31 ppm) dem Hauptsignal von (III)

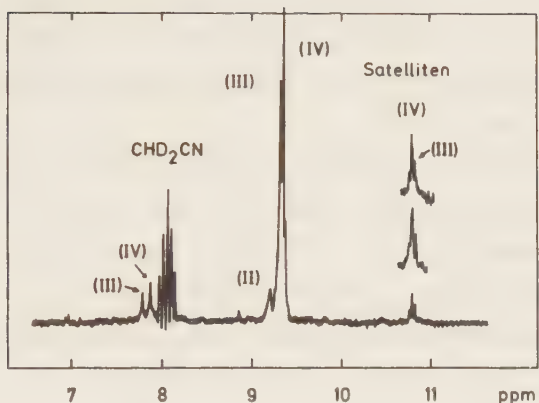


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (III) und $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (IVb) in CD_3CN ; Meßfrequenz 60 MHz.

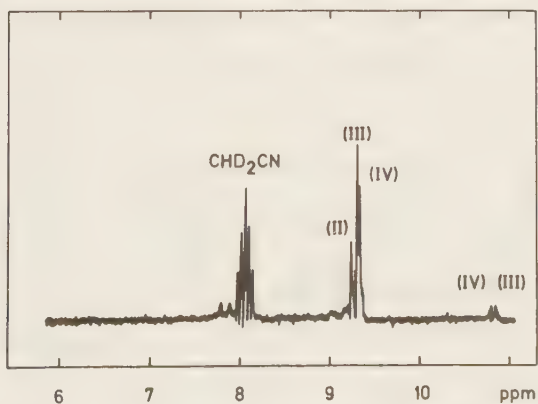


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (III); Lösungsmittel CD_3CN ; Meßfrequenz 60 MHz.

zugeordnet werden muß. Die symmetrisch zu diesem erscheinenden Satellitensignale ermöglichen die Bestimmung der Kopplungskonstanten von (III). Ein schwaches Signal bei 9,21 ppm deutet auf die Anwesenheit von (II) hin. Abb. 22 zeigt das ^1H -Spektrum von (III) ("rein" nach IR-Spektrum), aufgenommen ca. zwei Stunden nach Herstellung der Lösung. Das stärkste Signal ist (III) zuzuordnen. Daneben treten die Resonanzlinien von (II) und (IV) auf, deren relative Intensitäten darauf schließen lassen, daß diese Substanzen in vergleichbaren molaren Mengen vorliegen. Das im Spektrum von (II) (vgl. Abb. 23) bei 9,31 ppm erscheinende schwache Signal mit Triplet-Struktur kann auf Grund seiner Lage nur (III) entsprechen. Symmetrisch zu

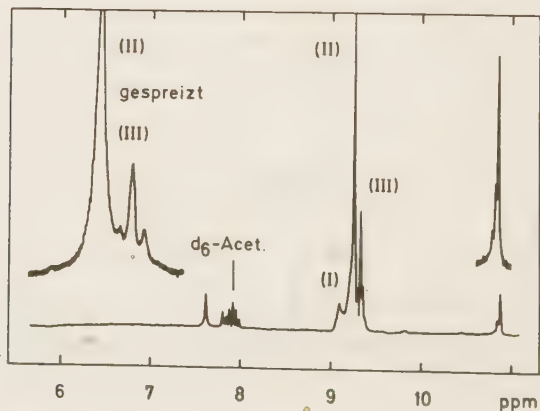


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ (IIb); Lösungsmittel $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; Meßfrequenz 60 MHz.

diesem Signal liegende Satelliten mit einem gegenseitigen Abstand von ca. 182 Hz bestätigen dies. Das bei 9,14 ppm auftretende sehr schwache Signal deutet auf Vorhandensein von (I) hin.

Über die Lage der NH_2 - bzw. NH -Signale in (II) bzw. (III) können keine Angaben gemacht werden. Während in ^1H -Spektren von (II) sehr flache, über mehrere ppm sich erstreckende "Banden" mit Schwerpunkt bei ca. 7 ppm auftreten, gibt es in Spektren von (III) keine Hinweise auf NH -Resonanzen.

Trismethylmercurio-chalkonium-Salze und Bismethylquecksilbersulfid liefern einfache Spektren (vgl. Abb. 24, 25 und 26), welche auf Stabilität dieser Substanzen in Lösung schließen lassen. Die relativen Intensitäten von Haupt- und Satellitensignalen ergeben sich zu 5:1 bei $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ bzw. 5,1:1 bei $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ und entsprechen damit (bei Annahme einer scheinbaren Entkopplung von ^{201}Hg) praktisch dem theoretischen Wert.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aller untersuchten Verbindungen zeigen Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Während bei Übergang von d_3 -Acetonitril nach d_6 -Aceton oder d_4 -Methanol nur geringe Lösungsmittelleffekte auftreten, ergeben sich in d_6 -Dimethylsulfoxid im Vergleich zu d_3 -Acetonitril deutliche Unterschiede in τ - und J -Werten. Diese Erscheinung dürfte auf die hohe Donizität von DMSO (81) und die damit verbundene Beeinflussung der Elektrodendichte am Quecksilberatom zurückzuführen sein (82).

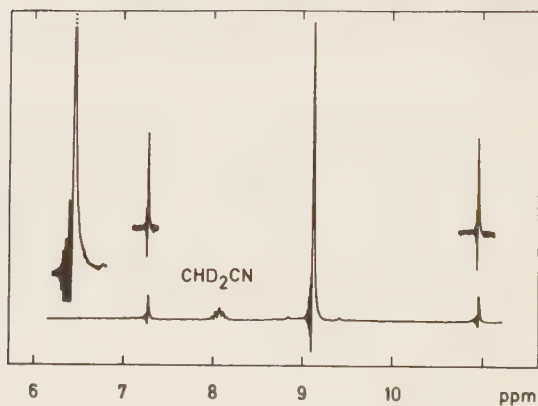


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (XI);
Lösungsmittel CD_3CN ; Meßfrequenz 60 MHz.

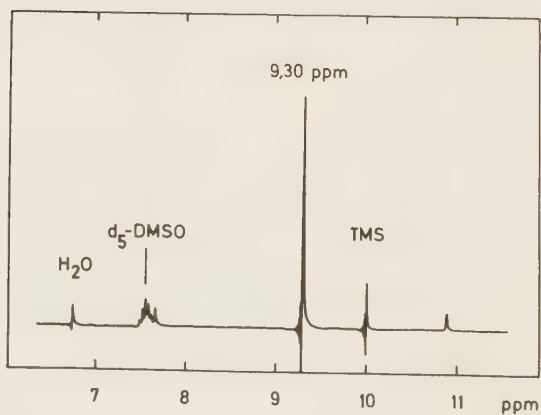


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]\text{NO}_3$ (XII);
Lösungsmittel $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; Meßfrequenz 60 MHz.

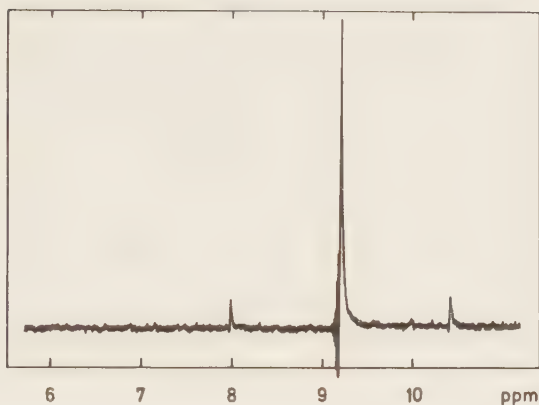


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ (XIV);
Lösungsmittel CS_2 ; Meßfrequenz 60 MHz.

Ähnliche Effekte können am Stickstoffatom N-protonierter Ammoniumverbindungen auftreten (83). Eine über H-Brücken erfolgende Delokalisierung der positiven Ladung des Ammonium-Stickstoffs auf Solvensmoleküle beeinflusst τ - und J-Werte der mit dem Stickstoff verbundenen Gruppen. Die in CD_3CN als Lösungsmittel gemessenen NMR-Daten sind im Bereich von 1-4 Mol% praktisch konzentrationsunabhängig und können somit (bei Berücksichtigung von H-Brücken-Effekten) miteinander verglichen werden.

Tabelle 21: Chemische Verschiebungen τ (ppm) (über das Lösungsmittel als innerem Standard bezogen auf Tetramethylsilan) und Kopplungskonstanten $|J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})|$ (Hz) von Methylmercurio-pnictonium- und -chalkonium-Komplexen, sowie Bismethylquecksilberchalkogeniden. Alle Daten beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf CD_3CN als Lösungsmittel und eine Meßfrequenz von 60 MHz.

	$\tau\text{-CH}_3$	$\tau\text{-NH}$	$ ^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H}) $	$ ^4J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H}) $
$[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]^+$	9,14	6,50	216	-
$[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]^+$	9,24	?	194	-
$[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	9,31	?	182	3,3
$[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$	9,34	-	172	3,5
	9,28 ^{a)}	-	173 ^{a)}	3,5 ^{a)}
$[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+ \text{ b)}$	9,28 ^{a)}	-	155 ^{a)}	2,3 ^{a)}
$[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	9,12	-	218	-
$[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	9,10	-	198	-
$\text{O}(\text{HgCH}_3)_2^{\text{c)}$	9,50	-	158	-
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_2^{\text{d)}$	9,21	-	149	-

a) gemessen bei 90 MHz.

b) $|^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})| = 4,8 \text{ Hz}$; vgl. (34,71).

c) aufgenommen in Benzol, vgl. (84).

d) aufgenommen in Schwefelkohlenstoff.

4.2. Deutung der Meßergebnisse

In einer Reihe von Arbeiten (39,82,85,86) konnte gezeigt werden, daß in Systemen des Typs H_3CHgX der Absolutbetrag von $^2J(^{199}Hg-^1H) \equiv J(^{199}HgC^1H)$ mit steigender Elektronegativität von X, d.h. wachsender Positivierung von Quecksilber zunimmt. Die chemischen Verschiebungen verändern sich dagegen nicht immer im gleichen Sinn wie die Elektronendichte am Quecksilber (vgl. 85,87,88), ein Phänomen, welches auf Anisotropie-Effekte und/oder partielle π -Bindung der Hg-X-Gruppe zurückgeführt wird (82,89). Bei Betrachtung der in Tabelle 21 zusammengestellten Daten fällt die systematische und teilweise beträchtliche Abnahme der 2J -Werte mit zunehmendem n in der Reihe der Komplexkationen $[NH_{4-n}(HgCH_3)_n]^+$ auf. Schließt man sich der Auffassung Hattons et al. (85) an, wonach die "Fermi-Kontakt-Wechselwirkung" den dominierenden Kopplungsmechanismus zwischen ^{199}Hg und α -ständigem Proton darstellt, so kann die beobachtete Abnahme der Absolutbeträge der Kopplungskonstanten 2J mit steigendem Substitutionsgrad so gedeutet werden, daß Positivierung und Elektronegativität des Ammonium-Stickstoffs und damit der s-Anteil des an der Hg-C σ -Bindung beteiligten Quecksilber-Hybridorbitals in der gleichen Richtung fallen, was gleichbedeutend ist mit der Zunahme der Hg-C-Bindungslänge bzw. Abnahme der -Kraftkonstante (vgl. auch (39)). Geringere Positivierung am Quecksilber bedeutet zugleich höhere Elektronendichte. Die Folge davon ist eine verstärkte abstoßende Wechselwirkung

zwischen Quecksilberatomen, welche zu einer Vergrößerung der Hg-N-Hg-Bindungswinkel, im wesentlichen aber - bei $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ausschließlich - zu einer Verlängerung der Hg-N-Bindung führen muß. Zu den selben Schlußfolgerungen führen die Ergebnisse der schwingungsspektrometrischen Studien (vgl. II.3.2.5.2.).

Die Möglichkeit, daß die beobachtete fallende Tendenz der 2J -Werte durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Solvensmolekülen und stickstoffständigen Wasserstoffatomen vorgetäuscht wird (vgl. (83) und II.4.1.), kann ausgeschlossen werden. Vielmehr sollte mit abnehmender Anzahl von Wasserstoffatomen eine Zunahme der Kopplungskonstanten von (I) nach (IV) beobachtet werden.

Ähnlich wie bei der ^{199}Hg - ^1H -Wechselwirkung besteht bei ^{13}C - ^1H -Kopplung Proportionalität zwischen $|J(^{13}\text{C}-^1\text{H})|$ und s-Anteil des C-H-Hybridorbitals (73,90,91). Wenn die in II.3.2.5.2. auf der Basis schwingungsspektrometrischer Untersuchungen entwickelte Vorstellung von der Ladungsverteilung am Kohlenstoff zutrifft, sollten die Werte der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in den Komplexen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ mit steigendem Substitutionsgrad fallende Tendenz zeigen. Die Überprüfung dieses Zusammenhangs muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Insgesamt scheinen abnehmende Elektronegativität bzw. Positivierung von X in der Gruppierung H_3CHgX eine "Verdünnung" des Informationsüberträgers zwischen ^{199}Hg und ^1H und damit Verringerung von $|^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})|$ zu bewirken. Dieser Zusammenhang dokumentiert sich auch in den übrigen, in Ta-

belle 21 zusammengestellten Daten. So wird die Annahme, die im Vergleich zu $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ niedrigeren Hg-C-Valenzfrequenzen im analogen Phosphonium-Komplex (vgl. II.3.2.5.3.) seien auf geringere Elektronegativität des Phosphors im Vergleich zu der des Stickstoffs zurückzuführen, durch die entsprechenden ^2J -Werte bestätigt. Schließlich zeigen die Kopplungskonstanten in der Reihe der Methylquecksilberchalkogenverbindungen die erwartete qualitative Abstufung der Elektronegativitäten der Chalkogenatome. Die Diskrepanz zwischen schwingungs- und kernresonanzspektrometrischen Daten (vgl. Tab. 19 und 21) dürfte auf Kristallfeld-Effekte zurückzuführen sein, welche die ohnehin geringfügigen Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen beeinflussen.

4.3. Analyse der ^1H -Spektren von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$, $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ und $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$

Die in der Literatur beschriebenen kernresonanzspektrometrischen Untersuchungen an Organoquecksilberverbindungen beschränken sich fast ausnahmslos auf Vertreter mit jeweils nur einer RHg -Gruppierung. Substanzen mit zwei und mehr Organoquecksilbergruppen wie beispielsweise Methylmercurionium-Komplexe sollten kompliziertere, vom normalen Erscheinungsbild (vgl. II.4.) abweichende Protonspektren erzeugen. Im Falle der Chalkogen- und Pnictid-Verbindungen $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ (39,85), $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$ (84) und $\text{N}(\text{HgCH}_3)_3$ (64) werden einfache ^1H -Spektren beobachtet, dagegen liefern $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (III), $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ (IV) (vgl. (71)) und $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ (vgl. (34,71))

vergleichsweise kompliziertere Spektren (vgl. Abb. 23, 20, 27 und 28) mit strukturierten und zum Teil verbreiterten Haupt- und Satellitensignalen. Diese bei Methylquecksilberverbindungen bisher unbekannte Erscheinung soll am Beispiel des Systems $[M(HgCH_3)_4]^+$ ($M = N, P$) einer detaillierten Analyse unterzogen werden. Das Spektrum von $[O(HgCH_3)_3]^+$ soll stellvertretend für die Spektren aller Kationen, welche mehr als eine H_3CHg -Gruppe enthalten und "einfache" Spektren erzeugen, in die Diskussion miteinbezogen werden.

Obwohl mit einer ^{201}Hg - 1H -Spin-Spin-Kopplung praktisch nicht zu rechnen ist (vgl. II.4.), die Abschätzung der Intensitäten theoretisch möglicher ^{201}Hg - 1H -Satelliten jedoch von prinzipiellem Interesse ist, soll dieses Isotop bei der im folgenden durchgeführten Ermittlung der Quecksilber-Nuklid-Verteilung auf das Molekül $[M(HgCH_3)_4]^+$ berücksichtigt werden.

Es ist zu erwarten, daß bei der Bildung von $[M(HgCH_3)_4]^+$ (allgemein von $Y(HgCH_3)_n$, $n > 1$) - unabhängig vom Reaktionsweg - die verschiedenen Quecksilbernuklide rein statistisch, ihrem natürlichen Vorkommen entsprechend in das Molekül eingebaut werden. Da drei Nuklide bzw. Nuklidsorten vier Positionen im MHg_4 -Tetraeder besetzen können, ergeben sich $3^4 = 81$ Kombinationsmöglichkeiten. Wegen T_d -Symmetrie der Moleküle reduziert sich diese Zahl auf insgesamt fünfzehn unterscheidbare Nuklidkompositionen (NK's) der allgemeinen Zusammensetzung $[M(^{200}HgCH_3)_{4-(x+y)}(^{199}HgCH_3)_x(^{201}HgCH_3)_y]^+$ ($x, y = 0-4$; $x+y \leq 4$), welche - theoretisch - verschiedene

NMR-Spektren erzeugen. Die Häufigkeit der einzelnen NK's (vgl. Tab. 22) kann mit Hilfe der Multinomialverteilung (92) ermittelt werden, welche, angewendet auf das vorliegende Problem, folgende Form erhält:

$$f(\text{NK}) = \frac{4!}{(4-(x+y))! \, x! \, y!} P_{200}^{(4-(x+y))} P_{199}^x P_{201}^y$$

Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein:

$$x, y = 0-4;$$

$$4 - (x+y) + x + y = 4;$$

$$P_{199} + P_{200} + P_{201} = 100;$$

Symbole:

f: Häufigkeit(%) einer NK;

P: Natürliche Häufigkeit(%) der Quecksilbernuklide (vgl. Tab. 20).

Bei Annahme scheinbarer Entkopplung von ^{201}Hg vereinfacht sich das Problem der Nuklidverteilung in der Weise, daß in $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ insgesamt fünf NK's der Zusammensetzung $[\text{M}(^{200}\text{HgCH}_3)_{4-x}(^{199}\text{HgCH}_3)_x]^+$ ($0 \leq x \leq 4$) und in $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ vier NK's der Zusammensetzung $[\text{O}(^{200}\text{HgCH}_3)_{3-x}(^{199}\text{HgCH}_3)_x]^+$ ($0 \leq x \leq 3$) auftreten. Ihre Häufigkeit kann mit Hilfe der Binomialverteilung (92) (im Fall von $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ einfacher durch Summation der in den einzelnen Spalten von Tabelle 22 stehenden Werte) erhalten werden (vgl. Tab. 23 und 24).

Die experimentellen Protonresonanzspektren von $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ und $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (allgemein von $\text{Y}(\text{HgCH}_3)_n$, $n > 1$) müssen

Tabelle 22: Häufigkeit (%)^{*} von Nuklidkompositionen der
Zusammensetzung



$\begin{array}{c c} y & x \end{array}$	0	1	2	3	4
0	25,94	23,05	8,32	1,34	0,08
1	18,09	13,07	3,15	0,25	-
2	5,13	2,47	0,29	-	-
3	0,65	0,16	-	-	-
4	0,03	-	-	-	-

nach dem oben Gesagten als Resultat einer Überlagerung von Spektren verschiedener Spinsysteme mit unterschiedlicher Häufigkeit interpretiert werden.

Danach besteht das Protonspektrum von $[O(\text{HgCH}_3)_3]^+$ aus vier Teilspektren (die entsprechenden Spinsysteme sind in Tab. 23 zusammengestellt). Das Molekül $[O(^{200}\text{HgCH}_3)_3]^+$ erzeugt wegen chemischer und magnetischer Äquivalenz aller Protonen ein Singulett. Einschränkend sei bemerkt, daß dies für Moleküle mit einem ^{13}C -Atom nicht mehr gilt. Infolge geringer Häufigkeit solcher Moleküle ($[O(^{200}\text{HgCH}_3)_2(^{200}\text{Hg}^{13}\text{CH}_3)]^+$ ist mit ca. 1,85 % vertreten) sowie mäßiger Löslichkeit dieser Substanz werden jedoch unter den gegebenen Meßbedingungen keine ^{13}C -Satelliten beobachtet. Einfaches Aussehen des Gesamtspektrums von $[O(\text{HgCH}_3)_3]^+$ und geringe Halbwertsbreite der Resonanzlinien ($\Delta\nu_{1/2} = 0,5-0,7$ Hz in sauerstoff-

^{*} Der bei Summation sich ergebende Wert von 100,02 % ist auf die Ungenauigkeit der Angaben in (80) zurückzuführen.

Tabelle 23: Häufigkeit von Nuklidkompositionen der Zusammensetzung $[O(^{200}\text{HgCH}_3)_{3-x}(^{199}\text{HgCH}_3)_x]^+$ ($0 \leq x \leq 3$) und Klassifizierung der Spinsysteme (93)

x	NK	Häufigkeit (%)	Spinsystem ^{*)}
0	$[O(^{200}\text{HgCH}_3)_3]^+$	57,55	
1	$[O(^{200}\text{HgCH}_3)_2(^{199}\text{HgCH}_3)]^+$	34,95	$[AX_3][X_6] (D_{3h})$
2	$[O(^{200}\text{HgCH}_3)(^{199}\text{HgCH}_3)_2]^+$	7,08	$[AX_3]_2[X_3] (D_{3h})$
3	$[O(^{199}\text{HgCH}_3)_3]^+$	0,48	$[AX_3]_3 (D_{3h})$

^{*)} A: ^{199}Hg ; X: ^1H ;

freien Proben) lassen darauf schließen, daß die theoretisch komplizierten Spinsysteme $[AX_3][X_6] (D_{3h})$, $[AX_3]_2[X_3] (D_{3h})$ und $[AX_3]_3 (D_{3h})$ "täuschend einfache", nach "erster Ordnung" interpretierbare Spektren erzeugen (vgl. (94-97)). Theoretisch mögliche Wechselwirkungen zwischen ^{199}Hg und den nicht direkt mit diesen Atomen verbundenen Methylgruppen sowie ^1H - ^1H -Kopplungen über sechs σ -Bindungen werden vom Meßgerät nicht registriert. Somit müssen praktisch alle $^{199}\text{HgCH}_3$ - und $^{200}\text{HgCH}_3$ -Gruppen innerhalb eines Moleküls als entkoppelt betrachtet werden. Die X-Spektren der beiden Spinsysteme $[AX_3][X_6] (D_{3h})$ und $[AX_3]_2[X_3] (D_{3h})$ bestehen jeweils aus einem zentralen Singulett und dazu symmetrischen Satelliten im gegenseitigen Abstand von 218 Hz ($= |^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})|$). Das System $[AX_3]_3 (D_{3h})$ erzeugt ein lediglich aus einem Satellitenpaar ("einfaches Dublett") bestehendes X-Spektrum,

Tabelle 24: Häufigkeit von Nuklidkompositionen der Zusammensetzung $[M(^{200}\text{HgCH}_3)_{4-x}(^{199}\text{HgCH}_3)_x]^+$ ($0 \leq x \leq 4$) und Klassifizierung der Spinsysteme (93)

x	NK	Häufigkeit (%)	Spinsystem ^{*)}
0	$[M(^{200}\text{HgCH}_3)_4]^+$	47,84	$(^3)_M[X_{12}](T_d)$
1	$[M(^{200}\text{HgCH}_3)_3(^{199}\text{HgCH}_3)]^+$	38,75	$[AX_3](^3)_M[X_9](T_d)$
2	$[M(^{200}\text{HgCH}_3)_2(^{199}\text{HgCH}_3)_2]^+$	11,76	$[AX_3]_2(^3)_M[X_6](T_d)$
3	$[M(^{200}\text{HgCH}_3)(^{199}\text{HgCH}_3)_3]^+$	1,59	$[AX_3]_3(^3)_M[X_3](T_d)$
4	$[M(^{199}\text{HgCH}_3)_4]^+$	0,08	$[AX_3]_4(^3)_M(T_d)$

^{*)} A: ^{199}Hg ; $(^3)_M$: ^{14}N , ^{31}P ; X: ^1H ;

dürfte jedoch keinen Beitrag zum experimentellen Gesamtspektrum mehr leisten (Häufigkeit 0,48 %!). Die durch Integration ermittelten relativen Intensitäten von Haupt- und Satellitensignalen (5:1) bestätigen die angestellten Überlegungen.

Die Protonresonanzspektren von $[M(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ($M = \text{N}, \text{P}$) sind durch strukturierte Hauptsignale und verbreiterte Satelliten charakterisiert (vgl. Abb. 20, 27 und 28). Zur Vereinfachung der Interpretation der einzelnen Spinsysteme (vgl. Tab. 24) sei zunächst angenommen, daß $I_M = 0$. In $[M(^{200}\text{HgCH}_3)_4]^+$ liegen analoge Verhältnisse vor wie in $[O(^{200}\text{HgCH}_3)_3]^+$; sein ^1H -Spektrum besteht aus einem Singulett. Das von dem System $[AX_3](^3)_M[X_9](T_d)$ erzeugte Spek-

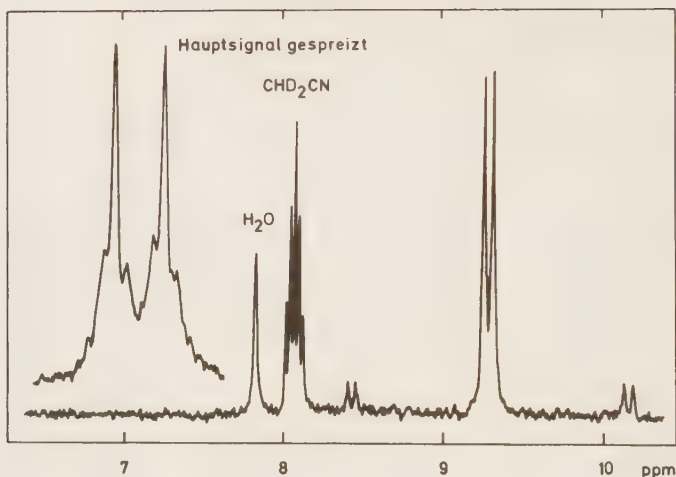


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (34,71);
Lösungsmittel CD_3CN ; Meßfrequenz 90 MHz;
Locksubstanz CHCl_3 (intern).

kopplung" ist eine Aufspaltung des Signals der $^{200}\text{HgCH}_3$ -Gruppen in zwei Komponenten mit einem gegenseitigen Abstand von 3,5 (2,3) Hz ($=|^4J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})|$). Das ^1H -Spektrum des $[\text{AX}_3]^{(3)}\text{M}[\text{X}_9]$ (T_d)-Systems besteht somit aus einem zentralen Dublett und zwei Satelliten. Die Kopplung zwischen magnetisch inäquivalenten Protonen dürfte wieder kleiner als $\Delta\nu_{1/2}$ sein. In allen Systemen mit zwei und mehr $^{199}\text{HgCH}_3$ -Gruppen kommt es zu vielfältigen Wechselwirkungen zwischen sämtlichen magnetisch inäquivalenten Kernen, woraus sich das Auftreten zusätzlicher Resonanzlinien er-

klärt. Während in $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ lediglich eine Verbreiterung am Fuß des Hauptsignals eintritt (vgl. Abb. 20 und 27), erscheinen bei $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ zusätzlich zwei schwache Resonanzlinien, so daß im Hauptsignal insgesamt "Quintett"-Struktur resultiert (vgl. Abb. 28). Die Satellitensignale beider Komplexe sind (im Vergleich zu $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$) verbreitert. Möglicherweise kann hier mit Hilfe der Akkumulations-Technik eine, den Hauptsignalen ähnliche Aufspaltung sichtbar gemacht werden. Bei besonderer Verstärkung wird eine Strukturierung andeutungsweise sichtbar (vgl. Abb. 20 und 27).

Bei der bisherigen Spektreninterpretation wurde eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Zentralatomen Stickstoff bzw. Phosphor einerseits und Wasserstoffatomen andererseits bewußt ignoriert. Tatsächlich tritt jedoch bei $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ eine Kopplung zwischen zentralem Phosphor (^{31}P , $I = 1/2$, Häufigkeit 100 %) und peripheren Methylprotonen ein, welche sich in Dublett-Struktur von Hauptsignal und Satelliten dokumentiert. Der Betrag dieser Kopplungskonstanten ($|^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})| = 4,8 \text{ Hz}$) ist vergleichbar mit dem kürzlich publizierten Wert von 6,2 Hz für $J(^1\text{HCHg}^{31}\text{P})$ in $\text{H}_3\text{CHgP}(\text{CH}_3)_3^+$ (98). Eine der $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung analoge Wechselwirkung zwischen Stickstoff ($I = 1$, Häufigkeit praktisch 100 %) und Wasserstoff in $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ist zwar prinzipiell möglich (vgl. die Verhältnisse bei Alkylammonium-Salzen mit T_d -Symmetrie (99), dürfte jedoch in diesem Fall unter der Auflösungsgrenze des Meßgerätes liegen.

Die vergleichende Betrachtung der ^1H -Spektren von $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ und $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ($\text{M} = \text{N}, \text{P}$) führt zu folgenden Ergebnissen: Moleküle mit mehreren $^{199}\text{HgCH}_3$ -Gruppen stellen komplizierte Spinsysteme dar, welche jedoch bei zufälliger Kombination bestimmter Spinparameter ($\Delta\tau(^{199}\text{Hg}^1\text{H})$ sehr groß, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) \approx 0$ und $J(^{199}\text{Hg}-^{199}\text{Hg})$ sehr klein) "täuschend einfache" Spektren liefern können. Während in $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ praktisch isolierte $^{199}\text{HgCH}_3$ - und $^{200}\text{HgCH}_3$ -Gruppen vorliegen, treten in $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ (und $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]^+$) Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen über mehrere Bindungen hinweg ein. Einfaches Aussehen bzw. gegenseitige Überlagerung von Spektren einzelner Spinsysteme beschränken den Informationsgehalt der experimentellen Gesamtspektren. Neben chemischen Verschiebungen von Methylenprotonen und Absolutbeträgen von $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Nahkopplungskonstanten lassen sich ungefähre Werte für $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Fernkopplungen in $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ und $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ableiten; diese Parameter konnten durch Aufnahme der Spektren bei 60 und 90 MHz gesichert werden.

Schließlich stellt sich die Frage nach den Ursachen der $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Fernkopplung und den Faktoren, welche ihre Größe bestimmen. Während man die Kopplung zwischen ^{199}Hg und α -ständigen Protonen allgemein auf Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zurückführt, existiert über den Mechanismus der Kopplung zwischen ^{199}Hg und β - bzw. γ -ständigen Protonen keine konkrete Vorstellung. Von $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Fernkopplungen in Organoquecksilberverbindungen mit gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffgerüsten über vier bzw. fünf σ -Bindungen wurde gelegentlich berichtet (100-106), diese Arbeiten lassen jedoch

keine definitiven Aussagen über das Phänomen " $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Fernkopplung" zu. Möglicherweise beruhen Nah- und Fernwechselwirkungen auf verschiedenen Mechanismen (vgl. (82)), denn gerade bei Onium-Komplexen mit kleiner Nahkopplung (d.h. geringer positiver Partialladung am Quecksilber) tritt Fernkopplung auf, während bei Komplexen mit zum Teil wesentlich größerer Nahkopplung (und damit stärkerer Positivierung am Hg-Atom) keine Fernkopplung festzustellen ist. Eventuell spielen räumlich-geometrische Faktoren eine Rolle (100).

Abschließend sei noch auf eine - theoretisch denkbare - $^{201}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Kopplung eingegangen. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Intensität von $^{201}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Satelliten so gering ist, daß mit ihrem Auftreten unter normalen Aufnahmebedingungen nicht zu rechnen ist. Berücksichtigt man nur diejenigen Spinsysteme, welche lediglich ^{200}Hg und ^{201}Hg enthalten (Spalte mit $x = 0$ in Tab. 22), so beträgt der Anteil an $^{201}\text{HgCH}_3$ -Gruppen 7,6 % aller HgCH_3 -Gruppen einer Substanzprobe. Nimmt man zunächst nur $^{201}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Nahkopplung an (für $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ergibt sich theoretisch ein Betrag von etwa 70 Hz), so besitzt jede Komponente des $^{201}\text{Hg}-^1\text{H}$ -Quartetts knapp 2 % der Gesamtintensität des Spektrums. Bei Berücksichtigung von Fernkopplung tritt weitere Aufspaltung mit entsprechender Intensitätsverringerung jeder einzelnen Linie ein. Ist zusätzlich ^{199}Hg vorhanden, so kommt es zu noch weitergehender Zersplitterung der Signalintensität. Bei Beteiligung von ^{201}Hg an Spin-Spin-Wechselwirkungen ist daher mit Protonspektren, bestehend aus

einer Vielzahl diffuser Signale zu rechnen. Die in $[\text{M}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ beobachteten Signalaufspaltungen sind somit nicht auf den Einfluß von ^{201}Hg zurückzuführen.

III. Experimenteller Teil

1. Analysenverfahren

Quecksilberbestimmung:

Quecksilber wurde komplexometrisch bestimmt (107). Die Substanzen wurden mit 5 ml Königswasser durch Kochen am Rückfluß aufgeschlossen^{*)}. Nach Verdünnen der Lösung auf 250 ml wurden vier Bestimmungen mit je 50 ml durchgeführt. Die mit NaOH neutralisierte Lösung, welche in 50 ml etwa 30 mg Hg(II) enthielt, wurde wie in (107) angegeben titriert. Daneben wurde Quecksilber simultan mit Stickstoff bestimmt (siehe unten).

Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Diese Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Da es sich um quecksilberhaltige Substanzen handelte, wurde zusätzlich zur üblichen Rohrfüllung eine Fülle mit Goldpulver eingeschaltet.

In einigen Fällen wurde Stickstoff (gleichzeitig mit Quecksilber) durch alkalimetrische Titration der beim Halogenabbau von Methylmercurio-ammonium-Salzen (vgl. Schema G in II.2.) freigesetzten Basenäquivalente bestimmt. 0,2-0,5 mMol Substanz wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit 10-12 ml

^{*)} Gegenüber konz. Salpetersäure erweist sich die Hg-C-Bindung als stabil; dies wird bei einer Hg-C-Bindungsenergie von rund 60 kcal/Mol (vergleichbar mit C-C-Einfachbindungsenergien) verständlich (39,108).

0,1 N H_2SO_4 sowie überschüssigem, festem KJ versetzt. Nach Ausflocken von H_3CHgJ (1-2 min) wurde der Säureüberschuß mit 0,1 N NaOH gegen Methylrot zurücktitriert. Im Falle der Komplexeationen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ (I)-(IV) entspricht 1 Val Stickstoff $1/n$ Val Säure und 1 Val Quecksilber 1 Val Säure. Die so erhaltenen Stickstoff- und Quecksilberwerte stimmen mit den nach anderen Methoden gewonnenen gut überein.

Gehaltsbestimmungen an Lösungen von Silberchlorat(VII) in Isopropanol bzw. Tetrahydrofuran:

10 ml der Lösung von AgClO_4 in i-PrOH bzw. THF (jeweils ca. 0,1 N) wurden mit Wasser auf 100 ml verdünnt und entweder mit 0,1 N NH_4SCN -Lösung nach Volhard oder mit 0,1 N NaCl-Lösung potentiometrisch titriert.

Gehaltsbestimmung von Natriumisopropoxid i-PrONa:

5 ml einer isopropanolischen Lösung von i-PrONa (ca. 0,15 molar) bzw. 50-70 mg von kristallinem i-PrONa wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit 0,1 N H_2SO_4 gegen Methylrot titriert. Für das Vorhandensein von Na_2CO_3 in i-PrONa ergaben sich keine Anhaltspunkte.

2. Meßverfahren

Infrarot-Spektren:

Die IR-Spektren wurden mit Doppelstrahl-Gitterspektrometern der Fa. Perkin-Elmer, Modelle 257 und 621 aufgenommen. Die

Spektren im Bereich von $4000-600\text{ cm}^{-1}$ wurden an Nujol- bzw. Triphen-Dispersionen (eingebettet zwischen NaCl- und KBr-Fenstern) registriert; gelegentlich diente Methylenjodid als Dispersionsmittel. Im langwelligen Bereich ($600-200\text{ cm}^{-1}$) wurden die Proben als Polyäthylen-Preßlinge (Vestolen 6016) bzw. Nujol-Dispersionen (eingebettet zwischen Polyäthylen-Scheiben) vermessen.

Wegen Substanzabbau durch Halogenid (vgl. II.2.) kann die KBr-Preßtechnik nicht angewendet werden. Lediglich

$[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$) erfährt beim Verpressen mit KBr keine im IR-Spektrum nachweisbaren Veränderungen; es tritt jedoch Geruch nach H_3CHgBr auf!

Das IR-Spektrum einer gesättigten Lösung von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ in absolutem THF wurde mittels KBr-Fenster-Küvette (Schichtdicke $0,1\text{ mm}$) registriert.

Laser-Raman-Spektren:

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer der Fa. Coderg, Modell PH1 durchgeführt. Die Probenanregung erfolgte mittels He-Ne-Laser der Fa. Spectra Physics, Modell 125 (65 mW , 6328 Å). Kristalline Proben wurden in Glaskapillaren von etwa 20 mm Länge und 1 mm innerem Durchmesser präpariert und angeregt. Zur Aufnahme von Lösungsspektren wurden gesättigte Lösungen in CH_3OH bzw. DMSO bzw. CS_2 (jeweils "Uvasol"-Qualität, E. Merck) hergestellt. Durch Membranfiltration konnten völlig klare Lösungen erhalten werden. Proben von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$) wurden zusätzlich

an einem Spektrometer der Fa. Cary, Modell 82 vermessen (vgl. Abb. 9). Zur Anregung wurde ein Ar-Ionen-Laser der Fa. Coherent Radiation Lab. (ca. 200 mW, 488 nm) verwendet.

¹H-NMR-Spektren:

Die 60-MHz-Spektren wurden hauptsächlich mit einem Spektrometer der Fa. Jeol, Modell C-60H registriert. Daneben wurden vereinzelt Proben an Spektrometern der Firmen Perkin-Elmer, Modell R12 und Varian, Modell T-60 vermessen. Die 90-MHz-Spektren wurden an einem Gerät der Fa. Bruker, Modell HFX aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten vor allem d₃-Acetonitril, daneben Acetonitril, d₆-Aceton, d₄-Methanol, d₆-Dimethylsulfoxid und Schwefelkohlenstoff. Durch Membranfiltration oder Zentrifugieren konnten völlig klare Lösungen hergestellt werden. Ausschluß von Sauerstoff erbrachte praktisch keine Verbesserung der Halbwertsbreite der Signale. Die Konzentration der Lösungen variierte zwischen 1 und 4 Mol%. Als Standard diente das Protonensignal des Lösungsmittels (bezogen auf TMS, intern). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur erhalten.

3. Ausgangsstoffe

Methylquecksilberbromid (109):

Zunächst wird Methylmagnesiumbromid durch Umsetzung von 12 g (0,49 Mol) Magnesiumspänen mit einer Lösung von 57 g (0,60 Mol) Methylbromid in 250 ml Äther dargestellt.

Zu der Grignard-Verbindung werden unter Rühren 200 g (0,556 Mol) Quecksilber(II)-bromid gegeben; anschließend wird eine Stunde lang am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gibt man 20 ml Wasser zu, destilliert den Äther ab und versetzt den Rückstand mit ca. 100 ml Wasser. Die zurückbleibende Paste wird abgesaugt und zweimal mit 2 %iger Bromwasserstoffsäure gekocht. Das Rohprodukt wird zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schm.p. 161° (DTA); Ausbeute: 90 g (0,30 Mol) = 61 % der Theorie, bezogen auf Mg.

Methylquecksilberchlorid:

a) nach Green (59):

Zu einer Lösung von 27,8 g (0,120 Mol) Methylquecksilberhydroxid in 1 l Methanol gibt man überschüssige, verdünnte Salzsäure. Nach Einengen der Lösung und Abkühlen fällt Methylquecksilberchlorid aus. Es wird aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Schm.p. 172° (DTA); Ausbeute: 17 g (0,068 Mol) = 57 % der Theorie, bezogen auf H_3CHgOH .

b) nach Müller und Dathe (110):

Zu einer Lösung von 37,5 g (0,138 Mol) Quecksilber(II)-chlorid, 3 g (0,06 Mol) Ammoniumchlorid, 10 g 40 %iger Flußsäure (0,20 Mol) und 30 g (0,81 Mol) Ammoniumfluorid in 500 ml Wasser tropft man langsam 20,5 g (0,136 Mol) Methyltrichlorsilan; die Reaktionslösung erwärmt sich auf ca. $30-35^{\circ}\text{C}$. Anschließend wird noch zwei Stunden ge-

rührt. Das Rohprodukt (30 g) enthält laut IR-Spektrum Ammoniumhexafluorosilikat als Verunreinigung. Reines H_2CHgCl kann durch Sublimation (90°C , 4 Torr) erhalten werden. Schm.p. 173° (DTA); Ausbeute: 20 g (0,079 Mol) = 58 % der Theorie, bezogen auf HgCl_2 .

Silberchlorat(VII):

Durch Umsetzung einer wäßrigen Suspension von Silbercarbonat (erhalten aus 33,97 g (0,1997 Mol) Silbernitrat und 10,6 g (0,100 Mol) Soda) mit der stöchiometrischen Menge verdünnter, wäßriger Chlor(VII)-säure wird eine Silberchlorat(VII)-Lösung hergestellt. Diese wird im Vakuum so weit wie möglich eingeeengt und der größte Teil des noch vorhandenen Wassers durch mehrtägiges Trocknen bei 120° entfernt.

Natriumisopropoxid i-PrONa:

a) festes i-PrONa:

3 g (0,1 Mol) Natrium (in Stücken, entkrustet und durch kurzzeitiges Eintauchen in trockenen Isopropylalkohol i-PrOH nachgereinigt) werden zu 200 ml i-PrOH (getrocknet, N_2 -gesättigt, Temp. 25°) gegeben. Nach drei Stunden hat sich eine heiße, klare Lösung gebildet, bei deren Abkühlung ein aus farblosen Nadeln bestehender Kristallbrei entsteht. Nach Filtration wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: ca. 10 g (0,1 Mol), d.h. praktisch 100 %, bezogen auf Na.

Die Gehaltsbestimmung an Natrium lieferte den theoretischen

schen Wert. Anfänglich schneeweiße Präparate verfärbten sich nach einiger Zeit nach gelbbraun.

b) Lösung von i-PrONa in i-PrOH:

Wie unter a) beschrieben, wurden 3 g (0,1 Mol) Natrium mit 1 l i-PrOH zur Reaktion gebracht. Die Lösung von i-PrONa wurde in einer Stickstoffbürette aufbewahrt. Die alkalimetrische Na-Bestimmung ergab einen Gehalt von 0,165 Mol/l i-PrONa.

Alle Präparationen wurden unter Ausschluß von Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid durchgeführt.

Methylquecksilber-t-butoxid $t\text{-BuOHgCH}_3$:

$t\text{-BuOHgCH}_3$ wurde nur in Form isopropanolischer Lösungen hergestellt und eingesetzt. Es wurde für jede Umsetzung jeweils frisch präpariert. Als Ausgangsstoffe wurden sowohl H_3CHgBr als auch H_3CHgCl eingesetzt; im folgenden ist eine typische Arbeitsvorschrift angegeben (vgl. auch (39)):

Zu einer Lösung von 0,785 g (7,12 mMol) Kalium-t-butoxid in 30 ml Isopropanol werden 7,12 mMol H_3CHgX ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird von ausgefallenem KX abfiltriert. Die Lösung kann ohne sichtbare Veränderung tagelang im Kühlschrank (-25°) aufbewahrt werden. Darstellung und Weiterverarbeitung von $t\text{-BuOHgCH}_3$ erfolgten stets in Stickstoffatmosphäre.

Methylquecksilberchlorat(VII), -nitrat und
-tetrafluoroborat:

Die Methylquecksilberverbindungen H_3CHgX ($\text{X} = \text{ClO}_4$, NO_3 , BF_4) wurden in alkoholischem Medium hergestellt und in Lösung weiter umgesetzt.

a) $\text{H}_3\text{CHgClO}_4$:

Zu einer Suspension von 2,86 g (9,69 mMol) H_3CHgBr in 5 ml Isopropanol läßt man unter Rühren 88,2 ml einer 0,110 N Lösung von Silberchlorat(VII) in Isopropanol (entsprechend 9,69 mMol AgClO_4) tropfen. Nach 30 Minuten wird von gebildetem AgBr abfiltriert.

Durch Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpen-Vakuum bei 0° wurden farblose Kristalle erhalten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

b) H_3CHgNO_3 :

Zu einer Suspension von 4,12 g (13,9 mMol) H_3CHgBr in 100 ml Methanol werden 2,37 g (13,9 mMol) Silbernitrat (gelöst in 10 ml Wasser) gegeben. Nach halbstündigem Rühren wird filtriert.

c) H_3CHgBF_4 :

Zu einer Suspension von 1,42 g (4,79 mMol) H_3CHgBr in 100 ml Äthanol werden 0,96 g (4,9 mMol) von festem Silbertetrafluoroborat gegeben (AgBF_4 ist in EtOH ausreichend löslich!); nach halbstündigem Rühren wird vom ausgeschiedenen Silberbromid abfiltriert.

Lösung von Methylquecksilberhydroxid in Methanol (19); 8,86 g (0,0300 Mol) Methylquecksilberbromid und 0,03 Mol von feuchtem Silberoxid (hergestellt aus 6 g (0,03 Mol) Silbernitrat und der äquivalenten Menge Natronlauge) werden zusammen in 100 ml Methanol suspendiert. Nach einstündigem Rühren der Mischung bei 40-50° wird das entstandene $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgBr}$ -Gemisch abfiltriert.

Trimethylammoniumbromid:

2,1 g (36 mMol) Trimethylamin, gelöst in 80 ml Wasser, werden mit ca. 4 ml 48 %iger Bromwasserstoffsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Äthanol umkristallisiert.

Schm.p. 230° (DTA); Ausbeute: 4,55 g (32,6 mMol) = 90,5 % der Theorie, bezogen auf Trimethylamin. Die IR-Spektren von Trimethylammoniumbromid und -jodid (74) sind einander sehr ähnlich.

Trimethylammoniumhexafluorophosphat:

2,01 g (7,95 mMol) Silberhexafluorophosphat und 1,15 g (8,22 mMol) Trimethylammoniumbromid werden in 50 ml Äthanol suspendiert; die Mischung wird 30 Minuten lang gerührt. Nach Filtration wird zur Trockne eingedampft und aus Isopropanol umkristallisiert.

Schm.p. 273° (DTA); Ausbeute: 1,4 g (6,8 mMol) = 86 % der Theorie, bezogen auf AgPF_6 . Das IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{CH}_3)_3\text{PF}_6$ entspricht im wesentlichen dem von $\text{HN}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ und ist zusätzlich durch die Banden des PF_6 -Ions charakterisiert.

c) Zu einer Lösung von 1,56 g (5,40 mMol) Methylquecksilber-t-butoxid in 20 ml Isopropanol wird eine Lösung von 0,603 g (5,40 mMol) Ammoniumchlorat(VII) in Isopropanol/Dimethylsulfoxid (15:2 ml) getropft. Nach 15-stündigem Rühren wird abfiltriert und auf 5 ml eingeeengt. Der viskose Rückstand wird in Methanol aufgenommen; Zugabe von Äther führt zu kristallinem (Ic).

(Ia), (Ib) und (Ic) können aus Isopropanol, Äthanol/Äther- und Benzol/THF-Gemischen umkristallisiert werden und bilden Nadeln. In das Gitter von (Ic) kann Benzol eingebaut werden.

Schmelzpunkte:

(Ia): 86° (DTA und visuell); (Ib): 148° (DTA) und 150-155° (visuell); (Ic): 164° (DTA);

Analysendaten:

	Hg	C	H	N
(Ia): Berechnete Zusammensetzung:	68,20	4,07	2,04	9,50
Analyse:	67,00	4,30	1,90	9,51
	Hg	C	H	N
(Ib): Berechnete Zusammensetzung:	62,80	3,76	1,88	4,38
Analyse:	61,67	4,15	2,22	4,86

4.2. $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{X}$ (X = BF_4 , ClO_4)

a) Zu einer Lösung von 1,06 g (3,32 mMol) $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{BF}_4$ in 50 ml Isopropanol wird unter Rühren innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 0,958 g (3,32 mMol) Methylquecksilber-t-butoxid in 50 ml Isopropanol getropft.

Nach 5-stündigem Rühren wird die Lösung auf 50 ml eingengt und filtriert. Nach Zugabe von Äther tritt Kristallisation ein. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther liefert farblose Nadeln von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$ (IIa).

Schm.p. 90° (DTA); $85-90^\circ$ (visuell);

Ausbeute: 1,1 g (2,0 mMol) = 62 % der Theorie, bezogen auf $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{BF}_4$.

	Hg	C	H	N
Berechnete Zusammensetzung:	75,25	4,50	1,50	2,62
Analyse:	73,95	5,69	1,94	2,95

- b) Zu einer Lösung von 2,76 g (8,32 mMol) $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ in 150 ml Isopropanol wird unter Rühren innerhalb von 90 Minuten eine Lösung von 0,340 g (4,15 mMol) Natrium-isopropoxid in 100 ml Isopropanol getropft. Anschließend wird noch 5 Stunden gerührt; während dieser Zeit wird schwaches Vakuum angelegt (Entfernung von NH_3 aus der Reaktionslösung). Nach Einengen der Lösung und Abkühlen auf -25° kristallisiert $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ (IIb) aus. Mehrfaches Umkristallisieren aus Isopropanol oder Äthanol/Äther liefert farblose Nadeln.

Schm.p. 104° (DTA); Ausbeute: 1,36 g (2,49 mMol) = 60 % der Theorie, bezogen auf $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$.

Bei Umkristallisieren aus THF/Benzol- bzw. Äthanol/Cyclohexan-Gemischen werden Benzol bzw. Cyclohexan in das Kristallgitter von (IIb) eingebaut, wobei in letzterem Fall große, thermisch beständige Nadeln entstehen.

4.3. $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$)

Es werden repräsentative Experimente aus Versuchsserien wiedergegeben.

- a) $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$, durch Reaktion von $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ mit Natriumisopropoxid.

Thermodynamisch kontrollierte Reaktion:

25 ml einer 0,165 molaren isopropanolischen Lösung von Natriumisopropoxid (entsprechend 4,1 mmol i-PrONa) wurden langsam zu einer Lösung von 1,83 g (6,20 mmol) $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ in 100 ml Isopropanol getropft. Nach 10-stündigem Rühren der Mischung bei 50° entstand elementares Quecksilber. Aus der Lösung konnten $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ sowie Natriumchlorat(VII) isoliert werden.

Kinetisch kontrollierte Reaktion:

Ließ man die Reaktionspartner nur 2 Stunden bei 20° aufeinander einwirken, so wurde hauptsächlich $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ gebildet.

Führte man die Reaktion bei $40-50^\circ$ durch (Dauer 2-3 Stunden), so konnten $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$, $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ und $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ in einzelnen Fraktionen isoliert werden.

- b) $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$, durch Reaktion von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ mit Natriumisopropoxid.

Zu einer Lösung von 2,05 g (3,75 mmol) $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ in 150 ml Isopropanol wird unter Rühren innerhalb von

90 Minuten eine Lösung von 0,1026 g (1,252 mmol) Natrium-isopropoxid in 100 ml Isopropanol getropft. Unmittelbar danach wird die Lösung eingeengt und gekühlt (-25°).

$[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ kristallisiert in Blättchen.

Schm.p. 117° (DTA). Ausbeute: 1,1 g (1,4 mmol) = 58 % der Theorie, bezogen auf $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$.

Daneben konnten 500 mg eines Gemisches aus

$[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$, $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ und NaClO_4 isoliert werden.

Bei Umkristallisieren von $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ aus wasserfreien, siedenden THF/Benzol- bzw. Isopropanol/Benzol-Gemischen tritt quantitative Dismutation ein.

- c) $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$, durch Reaktion von Ammoniumchlorat(VII) mit Methylquecksilber-t-butoxid.

Zu einer Suspension von 0,200 g (1,71 mmol) Ammoniumchlorat(VII) in 30 ml Isopropanol wurde im Verlauf von 45 Minuten eine Lösung von 1,48 g (5,13 mmol) Methylquecksilber-t-butoxid in 50 ml Isopropanol getropft.

Aus der Reaktionsmischung konnten $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (1. Fraktion) und ein Gemisch aus $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ und $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ (2. Fraktion) isoliert werden.

- d) $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{BF}_4$, durch Reaktion von $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$ mit Methylquecksilber-t-butoxid.

Zu einer Lösung von 1,26 g (2,41 mmol) $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$ in 20 ml Isopropanol wurde in 60 Minuten eine Lösung von 0,695 g (2,41 mmol) Methylquecksilber-t-butoxid in 30 ml

Isopropanol getropft. Unmittelbar danach wurde das Reaktionsprodukt (bestehend aus $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$ und $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$) durch Zugabe von Äther ausgefällt.

Auch bei Durchführung der Umsetzung bei 0° unter sonst gleichen Bedingungen konnte lediglich ein aus $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{BF}_4$ und $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$ bestehendes Gemisch isoliert werden.

- e) $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{BF}_4$, durch Abbau von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$ mit Jodwasserstoffsäure.

Bei einem orientierenden Versuch wurden 0,2209 g (0,2295 mmol) $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$ und 0,30 ml 57 %ige Jodwasserstoffsäure (0,23 mmol) in 500 ml Äther miteinander zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde konnte lediglich das Ausgangsprodukt, verunreinigt mit Jod, zurückgewonnen werden.

4.4. $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$)

- a) Zu einer Lösung von 1,95 g (6,76 mmol) Methylquecksilber-t-butoxid in 50 ml Isopropanol werden 1,69 mmol von festem NH_4X ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$) gegeben. Nach 60-stündigem Rühren der Suspension wird aufgearbeitet. $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (IVa) und $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (IVb) können durch Umkristallisieren aus Isopropanol in Form farbloser, stark lichtbrechender Kristalle isoliert werden. Die Ausbeuten betragen 58-60 % der Theorie, bezogen auf NH_4X .

	Hg	C	H	N
Berechnete Zusammensetzung:	60,25	7,21	2,40	4,21
Analyse:	58,25	7,47	2,35	4,52

5.2. $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$

Wie oben beschrieben wird $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ (VIIIa) durch Umsetzung von 1,5 g (33 mMol) flüssigem Dimethylamin mit 2,2 g (8,0 mMol) Methylquecksilbernitrat in 200 ml Methanol dargestellt. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther-Gemisch führt zu farblosem (VIIIa).

Schm.p. 116° (DTA); Ausbeute: 1,36 g (4,22 mMol) = 53 % der Theorie, bezogen auf H_3CHgNO_3 .

	Hg	C	H	N
Berechnete Zusammensetzung:	62,20	11,16	3,10	8,68
Analyse:	61,20	11,00	3,06	8,45

5.3. $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]\text{PF}_6$

Eine Mischung aus 1,21 g (4,18 mMol) Methylquecksilber-t-butoxid und 0,858 g (4,18 mMol) kristallinem Trimethylammoniumhexafluorophosphat in 35 ml Isopropanol wurde 40 Stunden lang gerührt. Es konnte nur das Ausgangsprodukt, verunreinigt mit Zersetzungsprodukten von t-BuOHgCH₃, isoliert werden.

5.4. $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{HgCH}_3)]\text{NO}_3$

Diese Substanzen wurden für ramanspektrometrische Untersuchungen als Lösungen in Methanol hergestellt durch dop-

bezogen auf Bismethylquecksilbersulfid. Das IR-Spektrum von $[S(HgCH_3)_2]NO_3$ stimmt mit dem in (59,62) angegebenen überein.

6.3. $O(HgCH_3)_2$

Eine Lösung von 2,27 g (9,75 mMol) Methylquecksilberhydroxid in 100 ml Methanol wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml trockenem Benzol aufgenommen, welches anschließend vollständig abdestilliert wird. Umkristallisieren des gelblichen Produktes aus Benzol liefert farblose Nadeln. Die Präparation wird unter Stickstoff ausgeführt.

Das aufgenommene IR-Spektrum stimmt mit dem publizierten (64) überein.

6.4. $S(HgCH_3)_2$

Heiß gesättigte Lösungen von 2 g (7 mMol) Methylquecksilberbromid und 1 g (4 mMol) Natriumsulfid $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in jeweils 20 ml Äthanol werden miteinander vermischt. Das spontan ausfallende Bismethylquecksilbersulfid wird aus Benzol umkristallisiert.

Schm.p. 145° (Zersetzung) (DTA); Lit. (78): 145° .

Ausbeute: 1,4 g (3,0 mMol) = 80 % der Theorie, bezogen auf Methylquecksilberbromid.

Literaturverzeichnis

- 1) D. Breitingen, Habilitationsschrift, Universität
Erlangen-Nürnberg (1969).
- 2) G. Bergerhoff, Angew. Chem., 76 (1964) 697.
- 3) R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
- 4) D. Grdenić, Quart. Reviews, 19 (1965) 303.
- 5) D. Breitingen und K. Brodersen, Angew. Chem.,
82 (1970) 379.
- 6) K. Brodersen, Habilitationsschrift, Universität
Tübingen (1957).
- 7) R.S. Nyholm, Proc. Chem. Soc. (London) (1961) 273.
- 8) J.D. Dunitz und L.E. Orgel, Advances Inorg. Chem.
Radiochem., 2 (1960) 34.
- 9) L.E. Orgel, J. Chem. Soc. (London) (1958) 4186.
- 10) G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, Helv. Chim. Acta,
48 (1965) 28.
- 11) K. Brodersen, Chem. Ber., 90 (1957) 2703.
- 12) G.E. Coates und A. Lauder, J. Chem. Soc. (London)
(1965) 1857.
- 13) G.B. Deacon und J.H.S. Green, J. Chem. Soc. A (London)
(1968) 1182.
- 14) P.L. Goggin und L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc.,
62 (1966) 1423.
- 15) G. Rizzardi, R. Pietropaolo und R. Barbieri, Gazz. chim.
ital., 96 (1966) 1371; G. Plazzogna, P. Zanella und
L. Doretti, J. Organometal. Chem., 29 (1971) 169.

- 16) T.D. Waugh, H.F. Walton und J.A. Laswick, J. Phys. Chem., 59 (1955) 395.
- 17) P.L. Goggin und L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 58 (1962) 1495.
- 18) J.H.R. Clarke und L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 1041.
- 19) D. Grdenić und F. Zado, J. Chem. Soc. (London) (1962) 521.
- 20) D. Grdenić und B. Markusić, J. Chem. Soc. (London) (1958) 2434.
- 21) D. Grdenić und F. Zado, Croat. Chem. Acta, 29 (1957) 425.
- 22) G. Patzak, Staatsexamens-Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1967).
- 23) M. Olivier, Dissertation, TH Aachen (1965).
- 24) M. Straumanis und A. Cirulis, Z. anorg. allg. Chem., 230 (1937) 65.
- 25) W. Beitelschmidt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- 26) D. Breitinger und N.Q. Dao, J. Organometal. Chem., 15 (1968) P 21.
- 27) N.Q. Dao und D. Breitinger, Spectrochim. Acta, 27 A (1971) 905.
- 28) G. Beringer, unveröffentlicht.
- 29) S. Kauer, Staatsexamens-Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1970).
- 30) D. Breitinger, unveröffentlicht.
- 31) J.H.R. Clarke und L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 3022.
- 32) H. Erlenmeyer und M. Leo, Helv. Chim. Acta, 15 (1932) 1171.

- 33) A. Perret und R. Perrot, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 848.
- 34) K. Geske, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1971).
- 35) *Nachr. Chem. Techn.* 18 (1970) 214; K. Dehnicke, persönliche Mitteilung (1970).
- 36) J. Lorberth, persönliche Mitteilung (1971).
- 37) G.A. Razuvaev, V.I. Ščerbakov und S.F. Žil'cov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR; Ser. Chim.*, 12 (1968) 2803.
- 38) V.I. Ščerbakov und S.F. Žil'cov, *Z. Obšč. Chim.*, 102 (1970) 9, 2046.
- 39) R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 56.
- 40) D.S. Matteson, R.B. Castle und G.L. Larson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 231.
- 41) R.S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 8.
- 42) R.L. Carter, *J. Chem. Ed.*, 48 (1971) 297.
- 43) S. Bhagavantam und T. Venkatarayudu, *Theory of Groups and its Application to Physical Problems*, Academic Press, New York, London (1969), S. 140.
- 44) K. Nakamoto, *Infrared Spectra and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney (1963), S. 107.
- 45) S.D. Ross, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 225.
- 46) loc. cit. 44) 106.
- 47) J.A.A. Ketelaar und R.L. Fulton, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 641.
- 48) K.R. Loos, V.A. Campanile und C.T. Goetschel, *Spectrochim. Acta*, 26 A (1970) 365.

- 49) H.A. Bonadeo und E. Silberman, *Spectrochim. Acta*, 26 A (1970) 2337.
- 50) M.H. Brooker und D.E. Irish, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1183.
- 51) M. Donoghue, P.H. Hepburn und S.D. Ross, *Spectrochim. Acta*, 27 A (1971) 1065.
- 52) W.E. Keller und R.S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 26.
- 53) R. Newman und R.S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1276.
- 54) loc. cit. 44) 92.
- 55) L.A. Woodward und L.E. Anderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 326.
- 56) G.M. Begun und A.C. Rutenberg, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2212.
- 57) H.F. Shurvell, *Canad. Spectroscopy*, 12 (1967) 156.
- 58) K. Bühler und W. Bues, *Z. anorg. allg. Chem.*, 308 (1961) 62.
- 59) J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta*, 24 A (1968) 863.
- 60) J. Mink und L. Nemes, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C 39.
- 61) H. Schmidbaur, M. Bergfeld und F. Schindler, *Z. anorg. allg. Chem.*, 363 (1968) 73.
- 62) J.H.R. Clarke und L.A. Woodward, *Spectrochim. Acta*, 23 A (1967) 2077.
- 63) K. Dehnicke und D. Seybold, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227.
- 64) W. Thiel, F. Weller, J. Lorberth und K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 381 (1971) 57.
- 65) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand, Princeton (1945) S. 131.

- 66) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1962) S. 42.
- 67) P.L. Goggin und L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 1591.
- 68) L.A. Woodward, Spectrochim. Acta, 19 (1963) 1963.
- 69) D. Breitinger, A. Zober und M. Neubauer, J. Organometal. Chem., 30 (1971) C 49.
- 70) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1966) S. 48, 56, 64.
- 71) D. Breitinger, K. Geske und W. Beitel Schmidt, Angew. Chem., 83 (1971) 577.
- 72) P.L. Goggin und L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 1423.
- 73) H.A. Bent, J. Inorg. Nucl. Chem., 19 (1961) 43.
- 74) E.V.A. Ebsworth und N. Sheppard, Spectrochim. Acta, 13 (1959) 261.
- 75) P.J. Stone, J.C. Craig und H.W. Thompson, J. Chem. Soc. (London) (1958) 52.
- 76) J.T. Edsall, J. Chem. Phys., 5 (1937) 225.
- 77) A. Cabana und C. Sandorfy, Spectrochim. Acta, 18 (1962) 843.
- 78) M. Dadić und D. Grdenić, Croat. Chem. Acta, 32 (1960) 39.
- 79) E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg (1963), S. 10.
- 80) C.D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1965) B 73.

- 81) V. Gutmann, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 862.
- 82) O.A. Reutov und I.P. Beletskaya, *Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds*, Wiley, New York (1968), S. 415.
- 83) J.T. Edward, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2364.
- 84) J. Lorberth, persönliche Mitteilung (1971); J. Lorberth und F. Weller, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 145.
- 85) J.V. Hatton, W.G. Schneider und W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1330.
- 86) D.F. Evans, P.M. Ridout und I. Wharf, *J. Chem. Soc. A (London)* (1968) 2127.
- 87) P.R. Wells und W. Kitching, *Tetrahedron Letters*, 23 (1963) 1531.
- 88) L.L. Murrell und T.L. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 301.
- 89) D.F. Evans und J.P. Maher, *J. Chem. Soc. (London)* (1962) 5125.
- 90) J.N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1427.
- 91) N. Muller und D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 768, 1471.
- 92) A.M. Mood und F.A. Graybill, *Introduction to the Theory of Statistics*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1963), S. 69.
- 93) C.W. Haigh, *J. Chem. Soc. A (London)* (1970) 1682.
- 94) R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 95) E.G. Finer und R.K. Harris, *Molec. Phys.*, 12 (1967) 457.
- 96) R.K. Harris, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 701.
- 97) A. Ault, *J. Chem. Ed.*, 47 (1970) 812.

- 98) H. Schmidbaur und K.H. R  thlein, zitiert in A. Shiotani, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1555.
- 99) E. Bullock, D.G. Tuck und E.J. Woodhouse, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2318.
- 100) E.F. Kiefer und W.L. Waters, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4401.
- 101) E.F. Kiefer, W.L. Waters und D.A. Carlson, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5127.
- 102) E.F. Kiefer, W. Gericke, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5131.
- 103) S. Brownstein, Discuss. Faraday Soc., 34 (1962) 25.
- 104) G. Singh, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 577.
- 105) W. Kitching, B.F. Hegarty und D. Doddrell, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 29.
- 106) D. May, M.T. Emerson und J.P. Oliver, Inorg. Chem., 2 (1963) 1261.
- 107) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex III, Firmenschrift der Fa. E. Merck (Darmstadt), S. 32.
- 108) M. Schellenberg, Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations, Promotionsarbeit, ETH Zürich (1963).
- 109) L.G. Makarova und A.N. Nesmeyanov, The Organic Compounds Of Mercury, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1967), S. 19.
- 110) R. Müller und C. Dathe, Chem. Ber., 98 (1965) 235.

L e b e n s l a u f

Geboren: 25. April 1941 in Preßburg (CSR).

Eltern: Wilhelm Beitelschmidt, Buchdrucker, und

Gisela Beitelschmidt, geb. Cziszek.

Schulbildung: Volksschule von 1947 bis 1951 in Mittich,

Landkreis Griesbach/Ndb.

Oberrealschule von 1951 bis 1961 in Passau.

Reifeprüfung im Juni 1961.

Studium der Chemie:

Vom Wintersemester 1961/62 bis Wintersemester
1964/65 an der Universität Würzburg.

Vordiplom am 5. Mai 1965.

Seit Sommersemester 1965 an der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Hauptdiplom am 9. Mai 1969.

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg:

Vom 1. Oktober 1968 bis 31. Oktober 1969
als studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft, seit 1. November 1969 als
Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten.

Anfertigung einer Dissertation:

Von Juni 1969 bis Dezember 1971.

Eheschließung: Am 22. April 1967 mit Konstanze Beitelschmidt,
geb. Trammer.

Kind: Michael Beitelschmidt, geb. am 18. Oktober 1967.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Eriangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990